JUN 12 1923

1923. No. 7—9.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 105.

SIEBENTES BIS NEUNTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Belgien u. Frankreich Fr. 38.—; Dänemark Kr. 15.—; England £ -14-; Finnland Marka 45.—; Holland fl. 8.50; Japan £ -14-; Italien Lire 45.—; Norwegen Kr. 21.—; Schweden Kr. 12.—; Schweiz Fr. 15.—; Spanien Pes. 20.—; U.S.A. $ 3.—.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

168. Theodor Curtius und Friedrich Schmidt: Die Zersetzung des Carbaminsäureazids $NH_2CO.N_3$ für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen 177

R. Ehrenstein und H. Stuewer: Über die Arachinsäure, die Isobehensäure und die normale Eikosansäure 199

J. Tröger und K. von Seelen: Synthese von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen und von α-Phenyl-β-arylsulfonchinolinen . . . 208

Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

V. Die Hydrolyse des Xylans mit verdünnter Salpetersäure. Von Emil Heuser und Georg Jayme 232

W. Kesting: Über Cyanurphosphinimine und über pyrogene Spaltungsversuche an Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure . . 242

E. Bamberger, O. Böcking und E. Kraus: Über β-Naphtochinon-β-diazid, nebst einem Anhang über Böhmers β-Dibromchinondiazide 251

E. Bamberger, Marie Baum und Leo Schlein: Über β-Naphtochinon-α-diazid 266

β-Naphtochinon-α-diazid und methylalkoholisches Kali. Von E. Bamberger und S. Wildi 278

Emil Heuser: Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

VI. Die Oxydation des Xylans mit Salpetersäure. Von Emil Heuser und Georg Jayme 283

L. Claisen: Berichtigung 288

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Wer gibt Anleitung zur fabrikmäßigen Herstellung von **Labextrakt, Labpulver und Pepsin** ??

Zuschriften erbeten u. J. N. 13798 an Rudolf Mosse, Berlin SW. 19.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

163. Die Zersetzung des Carbaminsäureazids $NH_2CO.N_3$ für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Von

Theodor Curtius und **Friedrich Schmidt.**

(Eingegangen am 12. August 1922.)

Das von J. Thiele und O. Stange und von Th. Curtius und K. Heidenreich 1894 gleichzeitig entdeckte prachtvoll krystallisierende Carbaminsäureazid $NH_2CO.N_3$ [1]) ist jetzt eine aus dem käuflichen salzsauren Semicarbazid $NH_2CO.NHNH_2$ [1]) leicht zu erhaltende Substanz geworden, welche vor allen Dingen verhältnismäßig ungefährlich zu handhaben ist.[2])

Man kann ihren Schmelzpunkt feststellen und sie durch langsames Erhitzen unter Stickstoffentwicklung ohne Explosion zersetzen. Unter Umständen kann der Körper aber auch mit der beispiellosen Heftigkeit aller Stickwasserstoffverbindungen explodieren, so z. B. unter der Einwirkung von Kupferpulver, welches die Stickstoffabspaltung katalytisch beschleunigen sollte. Ein paar Gramm Substanz zertrümmerten dabei alle in der Nähe befindlichen Gegenstände und schleuderten Bruchstücke der Gefäße in den unglaublichsten Richtungen umher, dabei dicke Glasscheiben auf weite Entfernung durchschlagend.

Carbaminsäureazid löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich leicht auf. Beim Kochen damit zerfällt es in Kohlensäure und Stickstoffammonium $NH_2CO.N_3 + H_2O = NH_4.N_3 + CO_2$.

---

[1]) Th. Curtius und K. Heidenreich, Ber. 27, 56 (1894); Dieselben, dies. Journ. [2] 52, 454ff. (1895); J. Thiele und O. Stange, Ber. 27, 31 (1894); Ann. Chem. 283, 1ff. (1894).

[2]) Die im Nachfolgenden mitgeteilten theoretischen Auseinandersetzungen bildeten einen Teil des nicht abgedruckten zusammenfassenden Vortrages: „Über starre Säureazide", welchen Th. Curtius am 11. Mai 1918 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin hielt.

Daneben bilden sich aber nicht unbeträchtliche Mengen von Harnstoff, indem sich von der zunächst entstehenden Carbaminsäure $NH_2.COOH$ 2 Mol. unter Abspaltung von CO_2 vereinigen,

$$\frac{NH_2COOH}{NH_2COOH} = \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O + CO_2 .$$

Ebenso haben Th. Curtius und A. Burkhardt[1]) schon vor längerer Zeit beim Phenylcarbaminsäureazid $C_6H_5NHCO.N_3$ beobachtet, daß es beim Kochen mit Wasser Diphenylharnstoff bildet. Carbaminsäureazid und ebenso Phenylcarbaminsäureazid lieferten mit Alkohol gekocht dementsprechend die Ester der Carbaminsäuren.

Wir haben das Verhalten des Carbaminsäureazids beim Erhitzen für sich und in aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht.

Durch Erhitzen mit Kohlenwasserstoffen: Benzol im Rohr auf 115—120°, durch Kochen mit Toluol oder mit p-Xylol entsteht eine bräunlichgelbe, durch Erhitzen im Ölbad bis 120° schließlich eine fast farblose krystallinische Substanz. Die Versuche wurden mit Portionen von 3—5 g Azid ausgeführt; der Rückstand wog stets weniger mehr als die Hälfte der angewandten Substanz. Verarbeitet wurden im ganzen mehr als 150 g Carbaminsäureazid. Das entweichende Gas wurde, nachdem es einen großen aufrechtstehenden Kühler passiert, in der Verdrängungsapparatur über Wasser aufgefangen. Das Volumen des vom Wasser nicht absorbierten Gases, das im wesentlichen nur aus Stickstoff besteht, entspricht nahe $^3/_5$ der Stickstoffmenge, welche erhalten werden müßte, wenn ein Molekül Carbaminsäureazid 2 Atome Stickstoff verliert. Die Stickstoffentwicklung ist um so später beendet, je tiefer die Temperatur des siedenden Kohlenwasserstoffs liegt; Benzol greift überhaupt erst unter Druck an. Aber auch p-Xylol braucht viele Stunden, um 3—5 g Azid in dem genannten Sinne zu zersetzen. Nach beendeter Gasentwicklung finden sich im Kühler mehr oder weniger dichte Beschläge von Stickstoffammonium, die bei größeren Mengen

[1]) Th. Curtius und A. Burkhardt, Dies. Journ. [2] 58, 207 (1898); siehe auch Th. Curtius und T. S. Hofmann, Dies. Journ. [2] 53, 567 (1896).

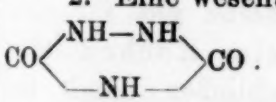
Substanz das Rohr verstopfen können. Auch im Sperrwasser ist Stickstoffwasserstoff resp. Stickstoffammonium enthalten. Auch etwas Kohlensäure kann nachgewiesen werden. Das vom Kohlenwasserstoff abgesaugte Produkt wurde mit Äther ausgekocht, um kleine Mengen unzersetzt gebliebenen Carbaminsäureazids zu entfernen. Die so erhaltene Substanz bildet ein sandiges Krystallpulver, welches fein zerrieben eine graugelblich bräunliche Farbe besitzt. Dieses Rohprodukt enthält geringe Mengen Stickstoffammonium. Es schmolz stets unscharf bei 139°, und lieferte regelmäßig bei der Verbrennung etwa 40% Stickstoff. Das Pulver löst sich in warmem Wasser unter deutlicher schwacher Gasentwicklung auf. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und reduziert Silberlösung ohne Zusatz von Ammoniak schon in der Kälte sehr stark. Aus der kochenden wäßrigen, deutlich sauer reagierenden Lösung destillieren anhaltend kleine Mengen von Stickstoffammonium und kohlensaurem Ammon über. Das beim Kochen erhaltene Gas besteht aus viel CO_2 und wenig Stickstoff. Die siedende gelbe wäßrige Lösung des Rohproduktes wird durch Tierkohle leicht vollständig entfärbt.

Das durch Erhitzen für sich gewonnene Produkt zeigt sehr ähnliche Eigenschaften, ist aber bedeutend weniger gelb gefärbt und gibt beim Umkrystallisieren aus Wasser eine viel hellere Lösung unter geringerer Gasentwicklung.

Durch fraktionierte Krystallisation des festen Rückstandes aus heißem Wasser wurden neben den beschriebenen flüchtigen Bestandteilen in krystallinem Zustande isoliert:

1. Sehr große Mengen von Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3$.

2. Eine wesentlich kleinere Menge Urazol von der Formel



3. Sehr kleine Mengen von Hydrazodicarbonamid $NH_2CO.NHNH.CONH_2$. In dem vom festen Produkt abgegossenen Kohlenwasserstoff sind die bei der Reaktion in nicht sehr großer Menge entstandenen Harnstoffe: Diphenyl-, Ditolyl-, Dixylylharnstoff gelöst enthalten. Durch Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs gewinnt man dieselben leicht.

Nachdem die Cyanursäure zum größten Teil entfernt ist,

wird das Urazol aus der Mutterlauge als Silbersalz gefällt und durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff isoliert. Das Hydrazodicarbonamid wird manchmal vermöge seiner Schwerlöslichkeit in kleinen Mengen bei den Krystallisationen rein erhalten. Man erkennt seine Gegenwart an dem eminent starken Reduktionsvermögen der wäßrigen Lösung ohne Zusatz von Ammoniak, während Urazol erst ammoniakalische Silberlösung allmählich reduziert, Cyanursäure unter diesen Bedingungen überhaupt keine reduzierende Wirkung darauf ausübt. Vielleicht sind in dem Rohprodukt größere Mengen von Hydrazo- bzw. Azodicarbonamid enthalten, denn auf der Gegenwart dieses Körpers kann nur die starke Reduktionsfähigkeit der Lösung des Rohproduktes ohne Zusatz von Ammoniak beruhen. Durch die großen Mengen der in kaltem Wasser ebenfalls schwerlöslichen Cyanursäure wird aber die Isolierung des Hydrazodicarbonamids auf das äußerste erschwert. Nach der Fällung des Urazols mit Höllenstein gibt das von überschüssigem Silber durch Schwefelwasserstoff wieder befreite Filtrat beim Eindampfen ziemlich beträchtliche Mengen von salpetersaurem Ammon. Endlich muß noch erwähnt werden, daß die stark reduzierende wäßrige Lösung des Rohprodukts keine Spur von einem Diammoniumsalz enthält oder von einer Hydrazinverbindung mit den Resten $—NH.NH_2$ oder $=N.NH_2$, denn es gelang niemals aus dieser Lösung oder aus der reduzierenden Lösung irgendeiner Fraktion mit Benzaldehyd auch nur Spuren eines Kondensationsproduktes zu erzielen, Reaktionen, welche ja bekanntlich äußerst empfindlich und leicht auszuführen sind. Auch nach dem Kochen des Rohproduktes mit verdünnten Säuren läßt sich kein Hydrazin nachweisen, dasselbe gilt für alle fraktionierten Substanzmengen. Erst beim Kochen mit konzentrierter HCl, besser beim Einschließen damit im Rohr, wird Hydrazinsalz abgespalten. Die reichlich vorhandene Cyanursäure gibt natürlich dabei keine Spur von Hydrazin. Carbaminsäureazid selbst, von dem, wie wir sahen, kleine Mengen im Rohprodukt vorhanden sein können, gibt beim Kochen mit Wasser keine irgendwie reduzierende Lösung und gibt bei der Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure im Rohr keine Spur von Hydrazin.

I. Entstehung der Cyanursäure.

Es ist klar, daß Carbaminsäureazid beim Erhitzen für sich nach der Gleichung:

$$NH_2.CO.N_3 = NH.CO + N_3H \qquad (I)$$

in Isocyansäure und Stickstoffwasserstoff zerfallen kann. Die Isocyansäure bildet polymer die reichlichen Mengen von Cyanursäure, welche das Rohprodukt enthält. Der entstehende Stickstoffwasserstoff zerfällt bei der hohen Temperatur der Reaktion offenbar sehr leicht in Stickstoff und Stickstoffammonium. Wenn dieser Prozeß glatt verläuft, vollzieht er sich nach der Gleichung:

$$4\,N_3H = 4\,N_2 + N_4H_4\,.$$

Wenn ein Molekül Carbaminsäureazid Cyansäure bildet, würde demnach die Abspaltung von einem Molekül Stickstoff zu erwarten sein. Durch diesen Zerfall wird aber die Menge der bestimmbaren N_3H verringert, so daß die für letztere gefundenen Werte nicht als Norm für den Anteil der Gleichung (I) am Stoffumsatz ohne weiteres gelten können.

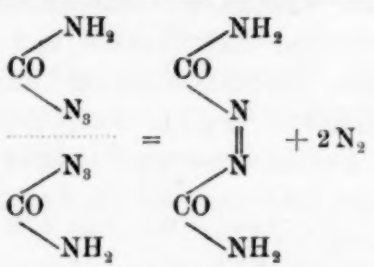
II. Entstehung des Hydrazodicarbonamids.

Carbaminsäureazid bildet entsprechend dem Widerstand, welchen es einer Umlagerung im Molekül entgegensetzt, nach der Gleichung:

$$NH_2CO.N_3 = NH_2CO.N\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix} + N_2 \qquad (II)$$

unter Stickstoffentwicklung den starren Rest $NH_2.CO.N\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}$.

Zwei Moleküle desselben können sich nach der Gleichung:



zum gelben Azodicarbonamid zusammenlagern. Letzteres gibt beim Umkrystallisieren aus Wasser nach Thiele in der bekannten Weise zur Hälfte das farblose Hydrazodicarbonamid unter Stickstoffentwicklung.

Ob die deutlich gelbe Farbe der Rohprodukte wirklich auf der Anwesenheit von Azodicarbonamid beruht, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.[1]) Auch über die Menge des nach dieser Reaktion entstehenden Körpers läßt sich kein sicheres Bild gewinnen, da die Eigenschaften der großen Mengen Cyanursäure eine Isolierung von reinem Hydrazodicarbonamid nur selten gestatten. Eine Regel läßt sich dafür nicht aufstellen; manchmal erhält man statt Cyanursäure kleine Mengen reinen Hydrazodicarbonamids mit seinen sehr charakteristischen Eigenschaften. Bei der Bildung des Hydrazodicarbonamids aus Carbaminsäureazid wird demnach theoretisch aus einem Molekül Azid ebenfalls ein Molekül Stickstoff in Freiheit gesetzt.

III. Bildung des Urazols.

Der unter Stickstoffabspaltung entstandene starre Rest $NH_2CO.N\langle$ lagert sich nach der Gleichung:

$$NH_2CO.N\langle + NH:CO = NH_2CO.NHN:CO$$

an die unter Stickwasserstoffabspaltung entstandene Isocyansäure an und bildet damit das Isocyanat

$$NH_2CO.NHN:CO \qquad (I)$$

das spontan in Urazol übergeht:

$$\underset{\text{Isocyanat}}{NH_2CO.NHN:CO} \longrightarrow \underset{\text{Urazol}}{NHCONHNHCO.}$$

Man könnte auch annehmen, daß Carbaminsäureazid, wenn es auch beim Kochen mit Wasser und Alkohol keine Spur von Bildung eines Hydrazinderivats unter Anlagerung von Stickstoff an Stickstoff ergibt, doch beim Erhitzen für sich oder in einem Kohlenwasserstoff gelöst unter Stickstoffentwicklung nicht den starren, sondern den umgelagerten Rest nach der Gleichung:

$$NH_2CO.N_3 = N_2 + NH_2N:CO$$

ergäbe.

---

[1]) Siehe Ber. 55, 1572 (1922) oben die Bemerkung über die tiefgelbe Farbe bei der Bildung starrer Reste.

Auch dieser umgelagerte Rest würde sich aber mit Isocyansäure zu demselben Urazol vereinigen:

$$NH_2N{:}CO + NH{:}CO = \underset{\text{Isocyanat}}{NH_2.NHCO.N{:}CO} \rightarrow \underset{\text{Urazol}}{NH.NH.CO.NH.CO}. \quad (II)$$

Es läßt sich also nicht a priori entscheiden, in welchem Sinne die Zersetzung des Carbaminsäureazids unter Stickstoffentwicklung verläuft, aber es läßt sich beweisen, daß der starre Rest $NH_2CO.N\langle$ in der Tat aus Carbaminsäureazid unter Stickstoffentwicklung entsteht, denn beim Erhitzen in Benzol, Toluol oder Xylol entstehen die Vereinigungsprodukte des Restes $NH_2.CO.N\langle$ mit dem betr. Kohlenwasserstoff zu Harnstoffen.

IV. Einwirkung von Carbaminsäureazid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Prozeß vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\text{z. B. } \underset{\text{Carbaminsäureazid}}{NH_2CO.N_3} + \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} = \underset{\text{Phenylharnstoff.}}{NH_2CO.NHC_6H_5} + N_2$$

Der so entstehende phenylierte Harnstoff liefert bei der Reaktionstemperatur in der bekannten Weise leicht Diphenylharnstoff. Diese Additionsprodukte des starren Restes an die Kohlenwasserstoffe finden sich gelöst in der großen Menge der angewandten Kohlenwasserstoffe und werden daraus durch Abdestillieren der letzteren isoliert. Vielleicht befinden sich auch weitere Mengen derselben in den festen ausgeschiedenen Produkten. Ihre Aufsuchung und Isolierung wird besonders wiederum durch die großen Mengen Cyanursäure erschwert und verdeckt. Aus Carbaminsäureazid wurde so mit den betr. Kohlenwasserstoffen dargestellt: Diphenyl-, Ditolyl- und Di-p-xylylharnstoff.

Die Entstehung des Urazols aus Carbaminsäureazid.

Die eben beschriebene Einwirkung der Kohlenwasserstoffe auf Carbaminsäureazid beweist, daß der starre Rest $NH_2.CO.N\langle$ ohne Umlagerung zu erleiden frei werden kann. Ob nebenbei eine Reaktion verläuft, bei welcher das Um-

lagerungsprodukt $NH_2.N:CO$ entsteht, läßt sich nicht entscheiden. In beiden Fällen entstünde, wie wir vorhin gesehen haben, dasselbe Urazol durch Wasserstoffwanderung in den beiden zunächst entstehenden, verschieden konstituierten Isocyanaten. Das durch Addition von Isocyansäure an das umgelagerte Produkt entstehende Isocyanat (I) hat die Zusammensetzung $NH_2.NH.CO.N:CO$. Das durch Addition von Isocyansäure an den starren Rest entstehende hypothetische Isocyanat (II) hat dagegen die Formel $NH_2.CO.NH.N:CO$. Das aus Carbaminsäureazid durch Erhitzen in Kohlenwasserstoffen entstehende, vorhin beschriebene Rohprodukt verhält sich nun beim Kochen mit Wasser ganz so, als wenn beträchtliche Mengen eines unveränderten Isocyanates in ihm vorhanden wären. Die Substanz liefert beim Kochen mit Wasser beträchtliche Mengen Kohlensäure, die nicht oder auch nur zum kleinsten Teil aus etwa beigemengtem Carbaminsäureazid herstammen können, wie oben beschrieben wurde. Befände sich das aus Carbaminsäureazid allein entstehende Isocyanat $NH_2.N:CO$ in der Substanz, so würde beim Kochen mit Wasser etwas Carbohydrazid im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Hypothet. Isocyanat}}{2NH_2.N:CO} + H_2O = \underset{\text{Carbohydrazid}}{CO(NH.NH_2)_2} + CO_2$$

entstehen.

Es ist uns aber niemals gelungen, aus den reduzierenden gekochten Lösungen die so leicht zu erhaltende charakteristische Benzalverbindung dieses Körpers durch Schütteln mit Benzaldehyd zu isolieren. Befände sich das Isocyanat (I) in der Substanz, so würde dieselbe beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:

$$2NH_2.NH.CO.N:CO + H_2O = (NH_2.NH.CO.NH)_2CO + CO_2$$

einen Harnstoff von der Zusammensetzung

$$CO(NH.CO.NH.NH_2)_2$$

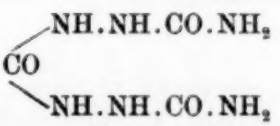
bilden. Auch dieser würde mit seinen beiden primären Hydr-

azingruppen mit der größten Leichtigkeit eine Dibenzalverbindung liefern. Die wäßrige Lösung des Rohprodukts gibt aber, wie wir gesehen haben, ja niemals eine Reaktion mit Benzaldehyd, ehe das Rohprodukt mit starker Salzsäure hydrolysiert worden ist.

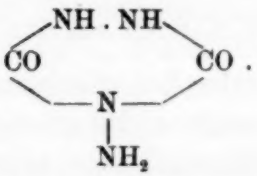
Das mögliche Isocyanat (II) $NH_2.CO.NH.N:CO$ sollte hydrolytisch nach der Gleichung:

$$2NH_2CO.NH.N:CO + H_2O = \begin{matrix} NH_2.CO.NH.NH \\ NH_2.CO.NH.NH \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2$$

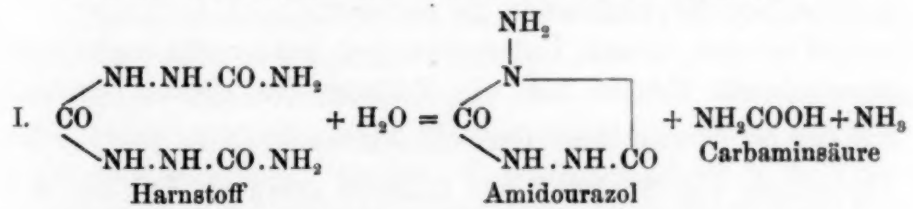
einen Harnstoff

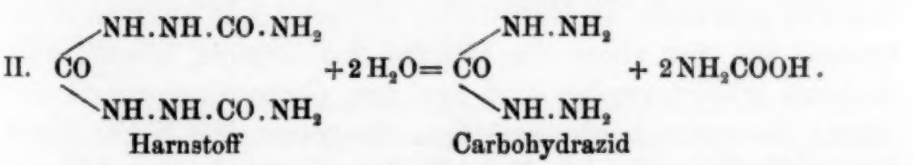


liefern. Dieser Körper, welcher mit Benzaldehyd keine Benzalverbindung geben kann, ist von Pellizari dargestellt worden. Wir haben denselben nach dessen Angaben[1]) bereitet. Die Substanz wurde durch Kochen mit Wasser nicht verändert; beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° entstand neben Carbohydrazid auch Amidourazol



Die beiden Reaktionen würden wie folgt verlaufen:



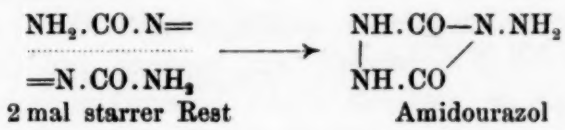


Aus der wäßrigen Lösung wurde das Carbohydrazid mit Benzaldehyd vollständig entzogen, das Amidourazol aus dem

[1]) Gazz. chim. 37, I, 441.

Filtrat als Silbersalz gefällt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Wir haben im Anfang überhaupt geglaubt, daß die Subztanz, welche beim Umkrystallisieren des „Rohprodukts“ als Ursache erkannt wurde, Amidourazol sei, denn die Bildung dieses Körpers ist aus zwei starren Resten $NH_2CO.N<$ im Sinne des Schemas



sehr wohl möglich.

Wir haben auch versucht in dem „Rohprodukt“ etwa vorhandenes Isocyanat durch Kochen mit Alkohol in ein faßbares Urethan überzuführen.

Es hätten nach dem vorher Erwähnten drei verschiedene Urethane

$NH_2.NH.COOC_2H_5$,
Hydrazinokohlensäureester
$NH_2NH.CO.NH.COOC_2H_5$,
$NH_2.CO.NH.NH.COOC_2H_5$

als beständige Derivate des Carbaminsäureesters entstehen können. Es ist indessen nicht gelungen, eine Substanz von den zu erwartenden Eigenschaften eines dieser Urethane nach dem Kochen des „Rohprodukts“ in absolutem Alkohol durch fraktionierte Krystallisation zu isolieren.

Wie aus diesen Untersuchungen hervorgeht, wird der unmittelbare Beweis für die Bildung des starren Systems $NH_2CO.N<$ aus dem Carbaminsäureazid $NH_2CO.N_3$ unter Abspaltung von Stickstoff nur dadurch erbracht, daß der Rest Kohlenwasserstoffe zu Harnstoffen addiert. Alle anderen Reaktionen, wie vor allem die Bildung des Urazols, können auch dadurch erklärt werden, daß aus dem Carbaminsäureazid sich zuerst das umgelagerte gesättigte Isocyanat $NH_2N{:}CO$ bildet. Diese Umlagerung im Molekül des Carbaminsäureazids ist aber höchst unwahrscheinlich, denn man müßte beim Kochen der ursprünglich unter Stickstoffentwicklung erhaltenen Produkte, wie ausführlich erörtert wurde, irgendwie einmal Hydrazin

oder primären Hydrazinderivaten begegnen, Körpern, welche sich mit aromatischen Aldehyden zu bekannten schwer löslichen Substanzen kondensieren ließen. Dies war aber niemals der Fall: Aus den erhaltenen Produkten wird immer erst durch energische Hydrolyse mit starken Säuren Hydrazinsalz in Freiheit gesetzt.[1])

Beschreibung der Versuche.

Die Eigenschaften des Carbaminsäureazids sind ausführlich von J. Thiele und O. Stange beschrieben worden.[2])

Carbaminsäureazid in kochendem Äther.

Durch 8stündiges Kochen in Äther wird Carbaminsäureazid nicht verändert.

Veresterung von Carbaminsäureazid mit Alkohol.

1 g aus Äther umkrystallisiertes Carbaminsäureazid wurde in 150 ccm ganz absoluten Alkohols gelöst und der Alkohol am absteigenden Kühler langsam abdestilliert, während gleichzeitig das entweichende Gas aufgefangen wurde. Die Lösung färbte sich dabei bald gelb, später dunkler. Nachdem fast aller Alkohol übergegangen und der Apparat wieder erkaltet war, wurden nur wenige Kubikzentimeter Gas gemessen. Bei einem Zerfall von 1 g Carbaminsäureazid in N_2 und den Rest $H_2N.CO.N<$ wären 280 ccm N_2 zu erwarten gewesen.

Das alkoholische Destillat reagierte sauer, roch nach Stickstoffwasserstoff und gab mit $AgNO_3$ sofort reichliche Fällung von N_3Ag. Nach Verdünnen mit etwa 1 Liter Wasser wurde die Lösung mit n/10-NaOH titriert, wobei 93 ccm bis zur Neutralisation verbraucht wurden. Entsprechend 0,4 g N_3H. Theoretisch sind aus 1 g Carbaminsäureazid bei vollständiger Veresterung 0,5 g N_3H zu erwarten.

[1]) Aus den zahlreichen Synthesen, welche neuerdings mit Carbaminsäureazid im hiesigen Institut (Einwirkung des starren Restes $NH_2CO.N<$ auf Malonester, Acetessigester, Barbitursäure, Fumarsäureester) ausgeführt worden sind, geht mit Sicherheit hervor, daß niemals eine Umlagerung im Molekül des Carbaminsäureazids unter Verknüpfung von 2 Atomen Stickstoff eintritt. Th. Curtius.

[2]) J. Thiele u. O. Stange, Ann. Chem. 283, 38 u. 39 (1894).

Der Destillationsrückstand erstarrte im Vakuum zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmp. 46° (etwa 0,6 g), die noch geringe Mengen unveränderten Carbaminsäureazids enthielt. Nach dem Umkrystallisieren schmolz der Körper bei 49—50° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als Urethan.

Beim Kochen in Alkohol zerfällt also das Carbaminsäureazid fast ausschließlich nach der Gleichung:

$$H_2N.CO.N_3 + C_2H_5.OH = H_2NCO.OC_2H_5 + N_3H.$$

in Urethan und Stickwasserstoffsäure.

Einwirkung von verdünntem Alkali auf Carbaminsäureazid.

Eine kalte wäßrig-alkoholische Lösung von 0,5 g Carbaminsäureazid wurde bis zur neutralen Reaktion mit n/10-NaOH versetzt. Hierzu waren 62 ccm erforderlich. Durch sofortiges Ausäthern wurden noch 0,1 g Azid zurückgewonnen. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung hinterblieb Stickstoffnatrium.

Verseifung von Carbaminsäureazid durch starke Salzsäure.

0,5 g Carbaminsäureazid wurden mit 15 ccm 18 prozent. Salzsäure 6 Stunden lang gekocht. Eine Probe gab alsdann nach starkem Verdünnen mit Wasser keine Spur einer Fällung mit Benzaldehyd, ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung wurde nicht reduziert. Auch durch Erhitzen mit konzentrierter HCl auf 110° unter Druck blieben diese beiden Reaktionen aus. Nach dem Eindampfen fand sich nur Salmiak als Rückstand.

Kochen von Carbaminsäureazid in Benzol.

1 g Carbaminsäureazid wurde mit 20 g Benzol 12 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht; es trat keinerlei Verfärbung ein; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Azid unverändert wiedergewonnen.

Zersetzung des Carbaminsäureazids in siedendem Toluol.

Eine Lösung von $^1/_{10}$ Mol = 8,6 g Carbaminsäureazid in 100 g Toluol wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung

(80 Stunden) am Rückflußkühler gekocht. Im Kühler hatte sich dabei ein Anflug von Stickstoffammonium gebildet. Die entstandene braun gefärbte Ausscheidung wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen; sie wog trocken 3,6 g.

I. Bestimmung der flüchtigen Stoffe.

(N_2 und N_3H.)

Für vollständigen Zerfall von $^1/_{10}$ Mol Azid nach der Gleichung:

$$H_2NCO.N_3 = H_2NCO.N< + N_2 \qquad (I)$$

berechnen sich 2240 ccm ($^1/_{10}$ Mol) Stickstoff. Die gemessene Gasmenge, 1300 ccm, beträgt hiervon etwa $^3/_5$. Daß wenigstens die fehlenden $^2/_5$ des Stoffumsatzes auf Zerfall nach der Gleichung:

$$H_2N.CO.N_3 = NH:CO + N_3H \qquad (II)$$

kommen, ließ sich durch ungefähre Bestimmung des auftretenden N_3H zeigen:

Eine Probe des Sperrwassers gab mit $AgNO_3$ Niederschlag von explosivem Silberazid; die gesamte Menge wurde dann titriert und enthielt 0,5 g N_3H. Durch Ausschütteln des Toluols mit Wasser und Destillation in n-Natronlauge ergaben sich weitere 1,2 g N_3H. Gesamtmenge somit 1,7 g N_3H. Für vollständigen Zerfall nach Gleichung II berechnen sich 4,3 g. Da indessen ein Teil davon in N_4H_4 und N_2 zerfallen ist, muß in Wirklichkeit Gleichung II als bevorzugt angesehen werden, was auch mit den auftretenden großen Mengen Cyanursäure in Einklang steht.

II. Verarbeitung der festen Ausscheidung.

Das gelbbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser behandelt, wobei geringe Gasentwicklung zu beobachten war und schließlich alles in Lösung ging. Beim Eindampfen der Auszüge schied sich überall eine gelb gefärbte, krystallinische, aber noch von harziger Substanz begleitete Masse ab. Nach Kochen mit Tierkohle in wäßriger Lösung konnte die krystallinische Abscheidung nach dem Erkalten in allen Auszügen als Cyanursäure charakterisiert werden; nach dreimaligem Umkrystalli-

sieren war sie völlig rein weiß; schwer löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion. Ganz rein sublimierte sie über 300°.

Nachweis der Cyanursäure.

1. Eine Probe schied in heißem Wasser gelöst nach Zugeben einiger Tropfen konzentrierter Natronlauge feine Nädelchen des schwerlöslichen Trinatriumsalzes aus.

2. Eine gleiche Probe mit etwas ammoniakalischer $CuSO_4$-Lösung versetzt schied allmählich das charakteristische violette Cupriammoniumsalz der Cyanursäure in wohl ausgebildeten Krystallen ab.

Die Analyse der 3 mal umkrystallisierten und bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Cyanursäure gab folgende Werte:

0,1117 g gaben 0,1135 g CO_2 und 0,0259 g H_2O.
0,1819 g „ 54,3 ccm N_2 bei 24° und 749 mm.

Berechnet für $C_3H_3O_3N_3$:		Gefunden:
C	27,9	27,72 %
H	2,33	2,59 „
N	32,56	32,82 „ .

III. Verarbeitung der Toluollösung.

Beim Abdestillieren des dunkel gefärbten Toluols hinterblieb eine krystallinische braune Substanz, die sich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmp. 240° ausschied. Die Menge war zu einer Analyse nicht ausreichend; nachdem aber aus späteren Versuchen hervorgegangen war, daß hier Ditolylharnstoff vorliegen muß, wurde das Produkt durch Mischschmelzpunkt mit einem reinen Präparat identifiziert. Ferner wurde eine kleine Menge im Einschlußrohr mit wenig konzentrierter Salzsäure auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand gab beim Lösen in Wasser mit Na-Nitrit gelbe Flocken (Diazoamidotoluol), das in rotes Amidoazotoluolchlorhydrat übergeführt wurde.

Zersetzung von Carbaminsäureazid durch Kochen in Xylol.

3 g Carbaminsäureazid wurden mit 30 g p-Xylol (über Na destilliert) am Rückflußkühler im Ölbad bis zur Beendigung

der Gasentwicklung, die hier schon nach 9 Stunden erreicht war, gekocht. Das Gas passierte zuerst Silbernitrat- und dann Barytlösung, welche beide getrübt wurden. Außer N_3H findet sich also auch etwas CO_2 im Gas, worauf bei dem Toluolversuch nicht geachtet worden war. Das Verhältnis von N_2 zu N_3H war ungefähr das gleiche, wie überhaupt keine prinzipiellen Abweichungen auftraten. Entsprechend der höheren Reaktionstemperatur hatte sich etwas mehr Stickstoffammonium (durch Zersetzung von N_3H) im Kühler abgeschieden.

I. Verarbeitung des festen Reaktionsprodukts.

Auch dieses unterschied sich von dem analogen Produkt des Toluolversuchs äußerlich nicht wesentlich. Es wurde gründlich mit Äther gewaschen und bestand, wie sich leicht erkennen ließ, wieder zum größten Teil aus der unwillkommenen, schwer zu entfernenden Cyanursäure.

Die wäßrige Lösung dieses, wie auch des Toluolproduktes reduzierte ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung noch in ziemlich starker Verdünnung in der Kälte ungewöhnlich heftig, ohne daß sich mit Benzaldehyd eine Spur Hydrazin nachweisen ließe.

Erst nach Spaltung durch 6 stündiges Erhitzen im Einschlußrohr trat Hydrazin auf, das mit Benzaldehyd ausgeschüttelt und als Benzalazin gewonnen wurde. Ausbeute 0,3 g aus 1,5 g Rohprodukt, Schmelzpunkt nach Umkrystallisation 93°.

0,1105 g gaben 13,3 ccm N bei 22,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	13,46	13,37 %.

Aus dem Filtrat des Benzalazins schied sich beim Eindampfen die Cyanursäure aus, ein in Wasser leicht löslicher Rest war Salmiak, der durch Überführen in Pt-Salmiak charakterisiert wurde.

0,1469 g gaben 0,0644 g Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	43,9	43,8 %.

II. Verarbeitung der Xylollösung.

Das gelb gefärbte Xylol wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und zuletzt im Vakuum über Paraffin zur Trockene

gebracht. Aus dem hinterbleibenden gelben Harz ließ sich durch Kochen mit Tierkohle und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol ein weißer, pulverig krystallinischer Körper vom Schmp. 247° abscheiden, der sich als Dixylylharnstoff erwies:

0,0612 g gaben 5,7 ccm N bei 21° und 747 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{20}ON_2$:		Gefunden:
N	10,4	10,36 %.

Zersetzung von Carbaminsäureazid in Benzol unter Druck.

In einer größeren Versuchsreihe wurden je 6 g Carbaminsäureazid mit 40 g Benzol im Einschlußrohr 8 Stunden auf 100—115° erhitzt. Die Bomben hatten beim Öffnen erheblichen Druck, doch gelang es meist durch Abkneifen der Capillare in einem übergezogenen Gummischlauch den entwickelten Stickstoff samt N_3H und CO_2 zu messen, bzw. die letzteren im Sperrwasser zu bestimmen. Das Gasvolumen betrug durchschnittlich 1300 ccm = $^3/_4$ der theoretisch möglichen Menge und war somit im Verhältnis zu den früheren Versuchen ein wenig größer.

Die Werte für Stickstoffwasserstoff lagen zwischen 0,7 und 0,9 g und erreichten somit etwa $^1/_4$ der theoretisch möglichen Menge (3 g). Die unbedeutende Verschiebung des Verhältnisses $N_2 : N_3H$ gegenüber den Versuchen in Toluol und Xylol ist wohl wieder nur auf den sekundären Zerfall von N_3H in N_4H_4 und N_2 zurückzuführen, der natürlich beim Arbeiten unter Druck stärker zum Ausdruck kommen wird. In der Tat ließ sich bei solchen Einschlußrohren, die ein Stück aus dem Ofen herausragten, ein stärkerer Ansatz von N_4H_4 in dem kalten Ende beobachten.

Die gelbbraun gefärbte Ausscheidung entsprach völlig den früher beschriebenen Produkten, ihre Menge betrug pro Versuch 3,6 g mit nur geringen Schwankungen. Über die Weiterverarbeitung derselben wird weiter unten berichtet.

Die benzolischen Lösungen hinterließen nach dem Abdestillieren je 0,2 g harziger Substanz, die vereinigt zur Entfernung anhaftenden Benzols mit Wasserdampf behandelt und dann in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht wurde.

Beim Einengen schieden sich Flocken aus, die aus Alkohol umkrystallisiert Nadeln vom Schmp. 230° lieferten. Durch Mischschmelzpunkt wurde die Identität mit Diphenylharnstoff sichergestellt.

Ferner wurde eine Probe mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt dann mit KOH alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das mit HCl angewärmte Destillat eingedampft. Der Rückstand gab nach Lösen in Wasser auf Zusatz von Na-Nitrit gelbe Flocken von Diazoamidobenzol, das in das charakteristische Amidoazobenzol übergeführt wurde.

I. Vorversuche mit dem festen Reaktionsprodukt.

Analyse des mit Äther ausgekochten Rohprodukts:

0,1959 g gaben 71,0 ccm N bei 21° und 749 mm.

Gefunden: 40,4 % N.

0,2261 g gaben 81,0 ccm N bei 19° und 752 mm.

Gefunden: 40,5 % N.

Schmelzpunkt stets unscharf 139°; dabei sublimiert ein weißer Körper heraus, Cyanursäure. Nachweis durch Cupriammonium- und Trinatriumsalz.

Eine mit Äther ausgekochte und in Wasser gelöste Probe reduzierte ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte; sehr stark beim Erwärmen. Beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Trübung, auch nicht nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Erst nach 8stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf 110° ließ sich Hydrazin als Benzalazin nachweisen. 1,0 g Substanz gaben 0,23 g Benzalazin; Schmelzpunkt nach Umkrystallisation 92°. Das Filtrat des Benzalazins wurde eingedampft und mit Eiswasser versetzt. Dabei blieb die Cyanursäure (Nachweis wie früher) ungelöst, der in Lösung gehende Teil war Salmiak, 0,75 g.

Die Beobachtung von Gasentwicklung beim Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser veranlaßte uns, die dabei auftretenden flüchtigen Substanzen zu untersuchen.

7,5 g wurden in 100 ccm Wasser am absteigenden Kühler gekocht, wobei gleichzeitig das Gas aufgefangen wurde. Die

ersten Destillate reagierten sauer, gaben mit $AgNO_3$ explosiven Niederschlag und enthielten insgesamt 0,1 g N_3H. Im aufgefangenen Gas (etwa 100 ccm) und Sperrwasser fanden sich 0,06 g CO_2, das als $BaCO_3$ bestimmt wurde.

Beim Fortsetzen des Abkochens unter Erneuerung des Wassers ging die Reaktion des Destillats in eine alkalische über (NH_3), während die siedende Lösung selbst stark sauer reagierte, ein ungewöhnliches Bild, das sich aber an einer Ammoncarbonatlösung, der Cyanursäure bis zur kräftig sauren Reaktion zugesetzt war, reproduzieren ließ. Das alkalische Destillat enthielt Ammoncarbonat, von welchem auch nach stundenlangem Abkochen andauernd kleine Mengen übergingen.

Da die Möglichkeit bestand, daß die Gasentwicklung von noch anhaftendem Carbaminsäureazid herrührt, das durch Kochen mit Äther nicht leicht entfernt werden kann, wurde bei dieser Gelegenheit auch der Zerfall von Carbaminsäureazid in Wasser studiert.

1 g, in 150 ccm Wasser gekocht, lieferte dabei ziemlich rasch 160 ccm Gas, das CO_2 enthielt; dann hörte die Gasentwicklung auf. In dem Destillat fanden sich 0,4 g N_3H und Spuren von NH_3. Beim Eindampfen des wäßrigen Destillationsrückstandes hinterblieb 0,1 g Harnstoff. Das Bild war somit hier erheblich anders, besonders was die Dauer der CO_2- und NH_3-Abspaltung anbetrifft, so daß die oben beschriebenen Erscheinungen unmöglich nur auf einer Beimengung von unzersetztem Carbaminsäureazid herrühren konnten.

II. Umkrystallisieren des festen Reaktionsprodukts aus Wasser.

Zuvor war die Löslichkeit reiner Cyanursäure in Wasser von Zimmertemperatur zu ermitteln. In 100 ccm lösten sich bei intensivem Verreiben und längerem Stehen nur 0,2 g auf; es muß aber bemerkt werden, daß die Löslichkeit dieser Säure durch fremde Beimengungen nach unseren Beobachtungen offenbar besonders stark beeinflußt wird. Aus den erhaltenen Gemischen mit Körpern sehr verschiedener Löslichkeit läßt sich die Cyanursäure durch mühevolle Arbeit nur sehr schwer und unvollständig entfernen.

7 g Reaktionsprodukt wurden in etwa 100 ccm Wasser mit etwas Tierkohle bis zur Entfärbung gekocht und dann durch wiederholtes Einengen nacheinander drei Ausscheidungen erzielt, die im wesentlichen aus Cyanursäure bestanden, aber noch schmolzen und Reduktion zeigten. Die Mutterlauge wurde mit Silbernitrat gefällt, die ausgewaschene und getrocknete Fällung ergab folgenden Ag-Wert:

0,1139 g gaben 0,0554 g Ag. Gefunden 48,7 % Ag.
0,1873 g „ 0,1201 g AgCl. „ 48,4 „ Ag.

Der Körper ist Urazolsilber, denn obgleich sich für dieses 52 % Ag berechnen, werden in diesem Salz nach den Untersuchungen von R. Stollé und Leverkus[1]) nie mehr als 48—49 % Ag gefunden.[2]) Über die Abscheidung des Urazols aus dem Ag-Salz vgl. weiter unten.

Die drei im wesentlichen aus Cyanursäure bestehenden Ausscheidungen wurden nun vereint und mit einer ungenügenden Menge Wasser ausgekocht. Aus dem ungelöst gebliebenen Rest ließ sich dann durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser eine geringe Menge der Substanz herausarbeiten, die ammoniakalisches Silbernitrat sofort schon in der Kälte reduziert. Sie schmolz unter Gasentwicklung bei 251° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als Hydrazodicarbonamid.

Die übrigen Fraktionen bestanden sämtlich aus Cyanursäure; auf die Wiedergabe der Analysen kann hier verzichtet werden.

Umkrystallisieren des festen Rohprodukts aus Alkohol.

5 g Substanz wurden mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Die ersten Auszüge enthielten im wesentlichen Cyanursäure, der Eindampfrückstand zeigte jedoch unscharfen Schmelzpunkt (etwa 220°) und reduzierte ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung schon in der Kälte. Die Rückstände der folgenden Auszüge wurden nach möglichster Entfernung der auch in ihnen noch

[1]) Ber. 45, 286 (1912).
[2]) J. Thiele u. O. Stange, Ann. Chem. 283, 43. Der theoretische Wert ist hier unrichtig berechnet.

enthaltenen Cyanursäure mit Wasser aufgenommen und mit $AgNO_3$-Lösung gefällt. Die gut ausgewaschene voluminöse Fällung wurde dann in Wasser suspendiert und durch Einleiten von H_2S zersetzt. Beim Einengen der filtrierten Lösung schieden sich feine Nädelchen aus, die, zweimal aus Wasser umkrystallisiert, bei 244° schmolzen.

0,2155 g gaben 0,1851 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.
0,2464 g „ 91,0 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_2N_3O_2H_3$:		Gefunden:
C	23,7	23,43 %
H	2,9	2,92 „
N	41,6	41,8 „ .

Mischschmelzpunkt und Reaktionen bestätigten die Identität mit Urazol.

Wahrscheinlich infolge der Anwesenheit der durch das $AgNO_3$ eingeschleppten Salpetersäure, die sich in den letzten Mutterlaugen als Ammonnitrat wiederfand, gelang es nicht, aus dem Filtrat des Urazolsilbers hier Hydrazodicarbonamid zu fassen. Während dasselbe zu Anfang ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung noch stark reduzierte, verlor sich diese Eigenschaft beim Eindampfen immer mehr; es schied sich nur mehr Cyanursäure ab, so daß fast der Eindruck erweckt wurde, als ob diese sich aus dem reduzierenden Körper bilde.

Erhitzen von Carbaminsäureazid ohne Lösungsmittel.

Die Verarbeitung von 30 g erfolgte in Portionen von je 5 g im geschlossenen Kolben, der mit Eudiometer verbunden war. Die Erhitzung geschah im Ölbad; bei 110° setzte die Gasentwicklung ein, worauf die Temperatur langsam bis 120° gesteigert und hier bis zur Beendigung der Gasentwicklung konstant gehalten wurde. Aus je 5 g entwickelten sich dabei 800 ccm N_2, im Sperrwasser konnte 1,1 g N_3H titrimetrisch ermittelt werden.

Der feste Rückstand war hier nicht braun, sondern völlig farblos; die Ausbeute betrug je 2 g, also etwas weniger, wie bei den früheren Versuchen, die Verluste waren durch Verflüchtigung unzersetzten Carbaminsäureazids bedingt, das sich im Kühler ansetzte. Das rohe Reaktionsprodukt

schmolz unscharf über 160°, nach gründlichem Auskochen mit Äther war bis 300° kein Schmelzen zu beobachten.

0,1668 g gaben 58,5 ccm N_2 bei 19° und 761 mm = 40,2 %.

Das Produkt besaß also den gleichen N-Gehalt; aber stets veränderten Schmelzpunkt und nicht die gelbe Farbe.

1 g wurde mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr auf 150° erhitzt, der Rohrinhalt dann mit Eiswasser versetzt und die Cyanursäure (0,37 g) abgesaugt. Das Filtrat gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, 0,3 g Benzalazin. Das Filtrat des Benzalazins hinterließ nach Ausäthern und Eindampfen 1,0 g NH_4Cl.

Umkrystallisieren des Rohprodukts.

12 g Substanz wurden dreimal mit Eiswasser ausgezogen. Aus den kalt gehaltenen Auszügen schied sich merkwürdigerweise nach längerer Zeit eine nicht unerhebliche Menge Cyanursäure ab, so daß auch hier wieder der Eindruck erweckt wurde, daß diese sich zum Teil erst beim Umkrystallisieren bildet. Das Ungelöste lieferte aus heißem Wasser zuerst mehrere Fraktionen Cyanursäure, dann wurde die Mutterlauge wieder mit $AgNO_3$-Lösung gefällt, der Niederschlag gründlich ausgewaschen und getrocknet.

0,2375 g gaben 0,1165 g Ag = 49,1 % Ag. [1])

Das Urazolsilber wurde wie früher mit H_2S zersetzt und das Urazol mit einem reinen Präparat verglichen.

Die von überschüssigem Silber mit H_2S befreite Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen einen schwer löslichen Rest vom Schmp. 242—245°, der mit $AgNO_3$ keine Fällung, nach Ammoniakzusatz aber sofort in der Kälte starke Reduktion zeigte.

Nach Mischschmelzpunkt und Eigenschaften lag wieder Hydrazodicarbonamid vor. Im Filtrat fand sich eine nicht unbedeutende Menge Ammonnitrat.

Erhitzen des Harnstoffs $NH_2CO.NH.NH.CO.NH.NH.CONH_2$ mit Wasser.

Nach den Angaben von Pellizari [2]) wurde dieser Harnstoff von der Zusammensetzung $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH.NH.CO.NH_2$

[1]) R. Stollé u. Leverkus, a. a. O.

[2]) Pellizari, Gazz. chim. 37, I, 441.

dargestellt und 1 g desselben im Einschlußrohr mit Wasser auf 150° erhitzt, nachdem er beim Kochen damit nicht verändert worden war. Die zu Anfang neutrale Flüssigkeit reagierte nach dem Erhitzen stark alkalisch, beim Kochen ging ständig NH_3 und CO_2 über. Eine angesäuerte Probe gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin und einen in Äther unlöslichen weißen Körper vom Schmp. 195°, das Dibenzalcarbohydrazid.

Nachdem die Flüssigkeit zur Entfernung von Hydrazin und Ammoncarbonat längere Zeit unter Erneuerung des Wassers abgekocht war, wurde mit Silbernitrat gefällt, das Ag-Salz in Wasser suspendiert und H_2S eingeleitet. Die von Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand vom Schmp. 271°, der sich durch den Mischschmelzpunkt als **Amidourazol** erwies. Ebenso stimmten die Eigenschaften seines Benzaldehydkondensationsproduktes mit denen des Benzalamidourazols vom Schmp. 240° überein.

Über die Arachinsäure, die Isobehensäure und die normale Eikosansäure.

Von

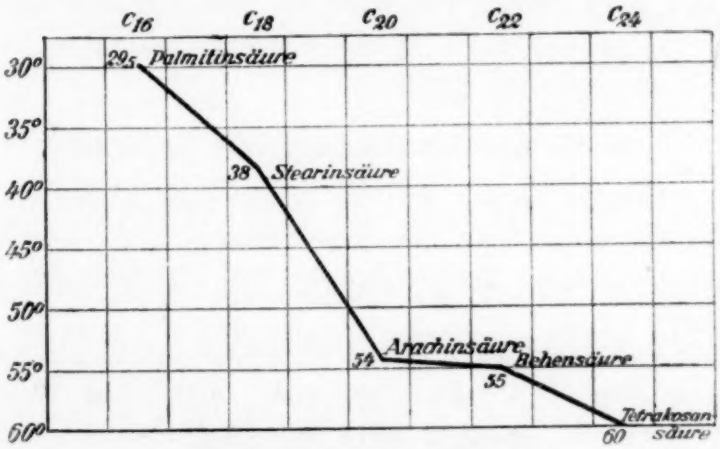
R. Ehrenstein und **H. Stuewer.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut, Hamburg.]

(Eingegangen am 17. August 1922.)

Aus einem hier nicht näher zu erörternden Grunde ist der eine von uns mit dem vergleichenden Studium der Methylester der höheren Fettsäuren beschäftigt. Bei der Zusammenstellung und Nachprüfung der in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte sind wir auf Unregelmäßigkeiten gestoßen. Wir haben sie auf experimentellem Wege beseitigt und so eine Reihe von irrtümlichen Angaben richtiggestellt.

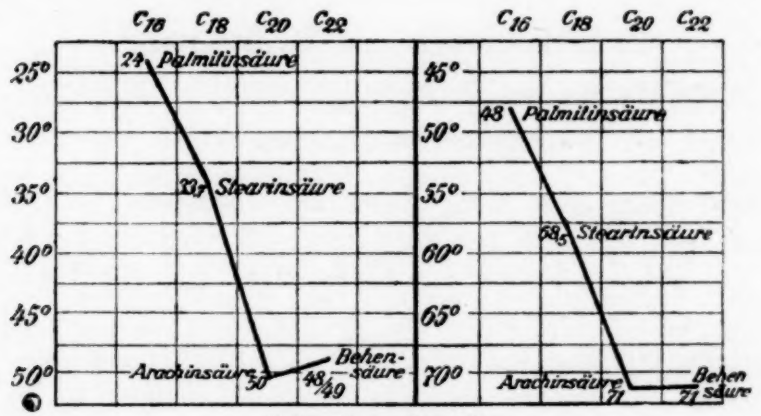
Kurve 1 zeigt die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte der Methylester einer fortlaufenden Reihe von Fett-



Schmelzpunkte der Methylester.
Kurve 1.

säuren, die eine unverzweigte Kette besitzen oder besitzen sollen, nämlich der Ester der Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$, der Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$, der „Arachinsäure $C_{19}H_{37}COOH$“, der Behensäure $C_{21}H_{43}COOH$, endlich der Tetrakosansäure

$C_{23}H_{47}COOH$. Auffallend ist bei dieser Kurve, daß der Schmelzpunkt des Arachinsäuremethylesters sich annähernd mit dem des Behensäuremethylesters deckt, während er verhältnismäßig weit von dem des Stearinsäuremethylesters entfernt ist. Ganz analoge Verhältnisse finden wir auch bei den Äthylestern und den zu den Säuren gehörenden Alkoholen, wie sich aus den Kurven 2 und 3 ergibt.



Schmelzpunkte der Äthylester und Alkohole.

Kurve 2 und 3.

Wenn auch bereits viel über die Arachinsäure gearbeitet worden ist, so hat doch bisher niemand auf diese Unregelmäßigkeit aufmerksam gemacht.

Über die Arachinsäure aus dem Erdnußöl.

Im folgenden wollen wir die bisher sich in der Literatur findenden Angaben über die Arachinsäure kurz wiedergeben und unseren eigenen Beobachtungen und Überlegungen gegenüberstellen.

Vorausgeschickt sei, daß alle Forscher, welche die Arachinsäure aus dem Erdnußöl isolierten, nicht das Molekulargewicht bestimmt, sondern stets aus dem Ergebnis der Elementaranalyse die Bruttoformel abgeleitet haben, was bei hochmolekularen Verbindungen bekanntlich zu falschen Schlüssen führen kann.

Im Jahre 1854 hat Gössmann[1]) als erster die Arachinsäure aus dem Öl von Arachis Hypogaea mit einem Schmelz-

[1]) Gössmann, Ann. Chem. 89, 1 (1854).

punkt von 75° gewonnen. Im Laufe der Zeit wurde dieser Schmelzpunkt von verschiedenen Forschern bestätigt. Dann hat Schweizer[1]) 1884 eine Säure der Formel $CH_3(CH_2)_{18}COOH$ mit Hilfe der „Acetessigestersynthese" aufgebaut; er glaubt, so den Nachweis für die normale Struktur der Arachinsäure erbracht zu haben.

Die Angaben Schweizers hinsichtlich der synthetischen Arachinsäure wurden durch H. Meyer[2]) und seine Mitarbeiter sowie durch Levene[3]) nachgeprüft; sie kommen in einzelnen Punkten zu anderen Ergebnissen als Schweizer.

In neuerer Zeit hat auch Heiduschka[4]) Untersuchungen über das Erdnußöl angestellt. Dieser verzichtet aber darauf, das aus Arachinsäure und Lignocerinsäure bestehende Gemenge in seine Bestandteile zu zerlegen. Die letzte Arbeit über das Erdnußöl ist, soweit wir sehen, die von Jamieson-Baughman-Brauns.[5]) Diese trennten die aus dem Erdnußöl gewonnenen festen Säuren mit Hilfe der Methylester, nachdem sie zuvor die ungesättigten Säuren mit Hilfe der Bromide abgeschieden hatten. In dem Referat[6]) sind die Konstanten für die Methylester nicht angegeben.

Endlich haben wir selbst verschiedene Erdnußöle untersucht und dabei festgestellt, daß die in der Literatur angegebenen Konstanten mit den von uns ermittelten übereinstimmen. Abweichend von den bisherigen Angaben sind wir aber zu dem Ergebnis gekommen, daß der aus dem Erdnußöl gewonnenen Arachinsäure nicht die Formel $CH_3(CH_2)_{18}COOH$, sondern die Bruttoformel $C_{21}H_{43}COOH$ zukommt.

Wir benutzten zunächst ein im Handel käufliches raffiniertes Erdnußöl. Die daraus gewonnene Säure hatte einen Schmelzpunkt von 75°.

0,7596 g verbrauchten 30,8 ccm n/10-Lauge mit dem Faktor

---

[1]) Schweizer, Arch. Pharm. 222, 757 (1884).

[2]) H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1132 (1913).

[3]) Levene, Chem. Zentralbl. 1915, II, 650.

[4]) Heiduschka-Felser, Nahrungsm. 38, 241 (1919).

[5]) Jamieson-Baughman-Brauns, Chem. Umschau 258 (1921).

[6]) Die Originalarbeit ist uns trotz unseren Bemühungen leider nicht zugänglich gewesen.

0,7257. Dies entspricht einem Mol.-Gew.: 339,9, berechnet für $C_{15}H_{39}COOH$: 312,4; für $C_{21}H_{43}COOH$: 340,4.

Der Methylester schmilzt bei 54° und siedet unter 10 mm Druck bei 228—229° (F. g. i. D.).

Sodann bearbeiteten wir ein ganz frisch gepreßtes rohes Erdnußöl (I. Pressung) aus westafrikanischen Erdnüssen.[1]) Die aus diesem Öl gewonnene Säure, die wir auf dem Umwege über den Methylester isolierten, schmolz ebenfalls bei 75°. Bei der Verseifung des Methylesters wurden für 0,2014 g 7,85 ccm n/10-Lauge mit dem Faktor 0,7257 verbraucht. Dies entspricht einem Mol.-Gew.: 353,52, ber. für $C_{19}H_{39}COOCH_3$: 326,45, für $C_{21}H_{43}COOCH_3$: 354,49.

Schmelzpunkt und Siedepunkt des Methylesters waren die gleichen wie bei der ersten Säure.

Nunmehr war für die aus dem Erdnußöl gewonnene Arachinsäure der Bruttoformel $C_{21}H_{43}COOH$ zu entscheiden, ob in ihr eine Säure mit gerader Kohlenstoffkette, d. h. die normale Dokosansäure, die sogenannte Behensäure, oder eine Säure mit verzweigter Kohlenstoffkette vorliege.

Gegen die Identität mit der Behensäure spricht der Schmelzpunkt. H. Meyer hat in Gemeinschaft mit Brod und Soyka den Abbau der von ihnen aus Erucasäure synthetisch aufgebauten Tetrakosansäure[2]) mit unverzweigter Kette $CH_3(CH_2)_{22}.COOH$ zur normalen Behensäure $CH_3(CH_2)_{22}.COOH$ durchgeführt. Diese schmilzt bei 84°, also 9° höher als die Arachinsäure.

Übrigens erscheint es uns zweifelhaft, ob alle in der Natur aufgefundenen und als Behensäure angesprochenen Stoffe mit der synthetisierten, d. h. mit der normalen Dokosansäure identisch sind. Denn lediglich durch die Elementaranalyse hat Völker[3]) 1848 die aus dem Öl von Moringa Oleifera und haben Reimer und Will[4]) 1887 die aus dem Rüböl stammende Säure charakterisiert; jener fand den Schmp. 76°, diese 75°.

---

[1]) Wir verdanken dieses Öl dem Entgegenkommen des Vereins Deutscher Ölfabriken, Hamburg.

[2]) Meyer-Brod-Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1133 (1913).

[3]) Völker, Ann. Chem. 64, 344 (1848).

[4]) Reimer-Will, Ber. 20, 2389 (1887).

Dagegen hat Power[1]) auch eine Molekulargewichtsbestimmung durch Verseifungszahl mit seiner aus der Heilwurz gewonnenen Säure vom Schmp. 76—77° ausgeführt. Die Angaben von Reimer und Will werden von Ponzio[2]) bestritten.

Da nun die Dokosansäure Meyers bei 84° schmilzt, so ist eine Nachprüfung der Angaben erforderlich. Wir sind hiermit zurzeit beschäftigt.

Über die Identität der Arachinsäure mit der Isobehensäure aus Lignocerinsäure.

Mit der Behensäure isomer ist die sogenannte Isobehensäure. Sie wurde von Meyer in Gemeinschaft von Brod und Soyka[3]) durch Abbau der Lignocerinsäure erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt nach ihren Angaben bei 75°, der Schmelzpunkt des Methylesters bei 54°.

Diese Konstanten stimmen völlig überein mit denen der Arachinsäure. Es ist demnach die aus dem Erdnußöl gewonnene Arachinsäure identisch mit der synthetischen Isobehensäure. Man wird daher zweckmäßig in Zukunft beide miteinander identischen Dokosansäuren mit verzweigter Kette mit einem und demselben Namen zu registrieren haben. Wir schlagen vor, wie in anderen Fällen, so bei der aus dem Arachisöl gewonnenen i-Dokosansäure vom Schmp. 75° den Namen nach dem ersten Fundorte zu wählen, also diese Säure Arachinsäure zu nennen und den Namen „Isobehensäure“ aus der Literatur zu streichen.

Da Arachinsäure $(C_{21}H_{43})COOH$ den Rest $C_{21}H_{43}$ mit verzweigter Kette enthält, so muß sich in der Lignocerinsäure, entsprechend ihrem Abbau in Arachinsäure

$$(C_{21}H_{43})CH_2.CH_2—COOH \longrightarrow (C_{21}H_{43})COOH$$

der gleich verzweigte Rest wiederfinden. Wir sind damit beschäftigt, die Konstitution dieses Restes $C_{21}H_{43}$ zu ermitteln.

---

[1]) Power, Soc. **105**, 210 (1914).
[2]) Ponzio, dies. Journ. [2] **48**, 487 (1893).
[3]) Meyer-Brod-Soyka, Monatsh. f. Chem. **34**, 1118 (1913).

Über die Eikosansäure.

Nachdem die Auffassung der Arachinsäure als normale Eikosansäure hinfällig geworden ist, sind die Literaturangaben über die Eikosansäure nachzuprüfen.

Vergleicht man nämlich die Konstanten der zuerst von Schweizer[1]) durch „Acetessigestersynthese“ hergestellten Säure mit der von Meyer-Brod-Soyka[2]) auf dem gleichen Wege gewonnenen Säure, so ergeben sich Abweichungen. Die Angaben von Meyer-Brod-Soyka werden durch die Arbeit von Levene[3]) bestätigt und bestehen auch nach unseren eigenen Versuchen zu Recht. Wir gewannen die normale Eikosansäure durch Abbau der Erucasäure, einer ungesättigten Säure der Formel $CH_3(CH_2)_7CH:CH—(CH_2)_{11}COOH$ mittels der Kalischmelze und führten sie in den Methylester über. So gewannen wir das Vergleichsmaterial, um sowohl die Schmelzpunktkurve der normalen Fettsäure, wie die viel charakteristischeren Schmelzpunkte ihrer Methylester aufstellen zu können.

Kalischmelze der Erucasäure.

Als Ausgangsmaterial diente eine von Kahlbaum bezogene, bei 33° schmelzende Erucasäure.

Fein gepulvertes Kaliumsalz, aus 15 g Erucasäure bereitet, trugen wir bei 320° in geschmolzenes Kali ein und hielten die Schmelze längere Zeit auf dieser Temperatur. Dabei entstand allmählich eine schmierige, schwarz gefärbte Masse, die langsam fest wurde, obgleich wir die Temperatur zum Schluß auf 360° steigerten. Als Zersetzungserscheinungen in der Masse auftraten, hörten wir mit Erhitzen auf und ließen erkalten. Nunmehr wurde mit Wasser aufgenommen, durch Salzsäure zerlegt, das Abgeschiedene mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung erst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Der nach dem Abdunsten des Äthers gebliebene Rückstand zeigte den Schmelzp. 67—68°. Durch Reinigung über das Lithiumsalz hinweg und durch viermaliges Umkrystallisieren der zurückgewonnenen Säure aus

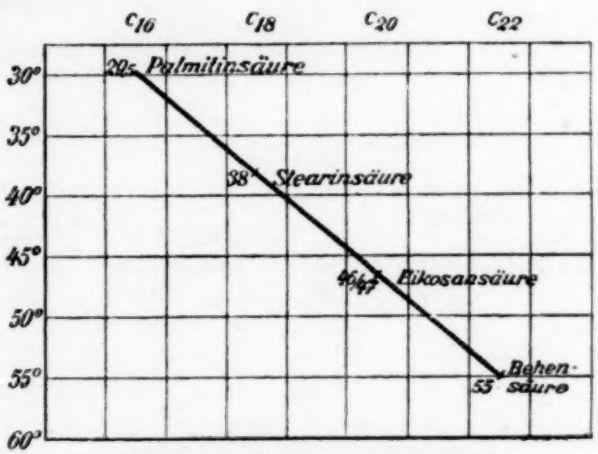
[1]) Schweizer, Arch. Pharm. 222, 757 (1884).
[2]) Meyer-Brod-Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1132 (1913).
[3]) Levene, Chem. Zentralbl. 1915, II, 650.

Alkohol wurde schließlich der konstante Schmelzpunkt erreicht. Die Ausbeute an reiner Eikosansäure betrug 3,6 g. Der Schmelzpunkt lag bei 76—77°.

0,3560 g verbrauchten 15,7 ccm n/10-Lauge mit dem Faktor 0,7257. Dies entspricht einem Mol.-Gew.: 313,2; ber. für $C_{19}H_{39}COOH$: 312,4.

Die Eikosansäure haben wir durch Darstellung ihres in der Literatur fehlenden Methylesters charakterisiert. Er bildet weiße glänzende Schüppchen, schmilzt bei 46—47° und siedet unter 10 mm Druck bei 215—216° (F. g. i. D.).

Setzt man den Wert des Schmelzpunktes des Methylesters oben in die Kurve 1 ein, so verläuft die so korrigierte völlig regelmäßig.



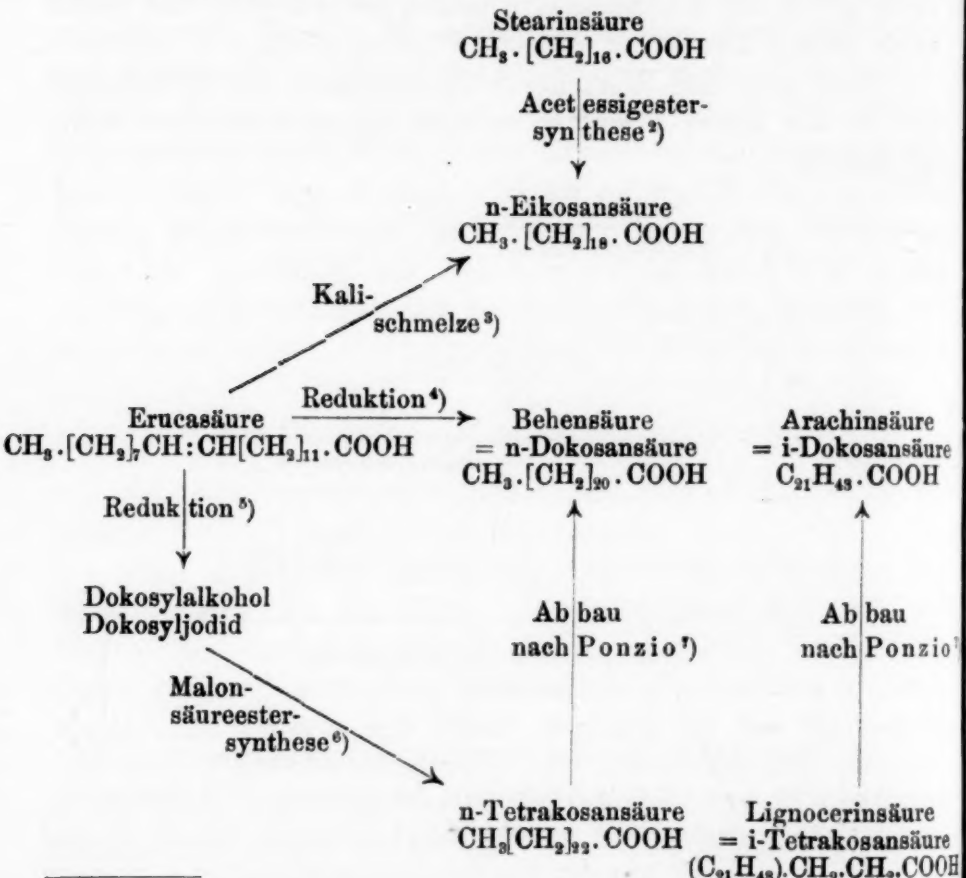
Schmelzpunkte der Methylester.
Kurve 4.

In der Natur ist die normale Eikosansäure von Baczewski[1]) in dem Öl von Nephelium Lappaceum J. aufgefunden. Seine Untersuchung läßt an der Molekulargröße keinen Zweifel aufkommen. Seine Angabe des Schmelzpunktes stimmt überein mit dem von Meyer-Brod-Soyka, von Levene und von uns. Baczewski nannte seine Säure „Arachinsäure". Da aber die natürliche Arachinsäure nach dem oben gegebenen Beweise eine i-Dokosansäure ist, so schlagen wir vor, die aus Nephelium gewonnene Säure vom Schmp. 76—77° in Zukunft als n-Eikosansäure zu registrieren.

[1]) Baczewski, Monatsh. f. Chem. 17, 530 (1896).

Physiologisch scheint uns bemerkenswert, daß durch die Ermittlung der Arachinsäure als eine Isodokosansäure ein weiteres[1]) Beispiel gegen die früher herrschende Ansicht, in den Fetten kämen die höheren Fettsäuren nur mit unverzweigter Kette vor, erbracht worden ist.

In der folgenden Tabelle sind die genetischen Beziehungen der in dieser Abhandlung besprochenen und einiger mit ihnen näher verwandten Säuren zusammengestellt.



[1]) Für die Lignocerinsäure ist von Meyer-Brod-Soyka ein gleiches Beispiel erbracht.

[2]) Schweizer, Arch. Pharm. 222, 757 (1884).

[3]) Vgl. diese Abhandlung.

[4]) H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1126 (1913).

[5]) Willstätter, Mayer u. Hüni, Ann. Chem. 378, 101 (1911).

[6]) H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1133 (1913).

[7]) H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. f. Chem. 34, 1118 (1913); Ponzio, Gazz. chim. 34, 2, 77 (1904).

Zusammenfassung.

1. Die aus dem Erdnußöl zu gewinnende Arachinsäure ist nicht die normale Eikosansäure $CH_3(CH_2)_{18}COOH$, sondern eine Isodokosansäure $C_{21}H_{43}COOH$, also eine Säure mit verzweigter Kette.

2. Der Name Isobehensäure ist aus der Literatur zu streichen und durch Arachinsäure zu ersetzen.

3. Die normale Eikosansäure findet sich in der Natur im Öl von Nephelium Lappaceum J. als Glycerid vor.

4. Die Arachinsäure (eine Isodokosansäure) und die Lignocerinsäure (eine Isotetrakosansäure) sind miteinander nahe verwandt: sie enthalten den gleichen Rest $C_{21}H_{43}$ mit einer verzweigten Kette, nämlich Arachinsäure ist $(C_{21}H_{43})COOH$ und Lignocerinsäure $(C_{21}H_{43})CH_2CH_2.COOH$.

Synthese von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen und von α-Phenyl-β-arylsulfonchinolinen.

Von

J. Tröger und **K. von Seelen.**

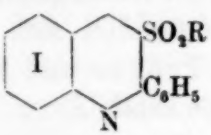
[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

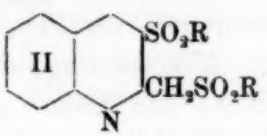
(Eingegangen am 7. September 1922.)

Die bekannte Chinolinsynthese von Friedländer, bei der man o-Amidobenzaldehyd mit Aldehyden bzw. Ketonen kondensiert, erfolgt nach F. Eliasberg und P. Friedländer[1]) bei Ketonen um so träger, je größer das Molekül des letzteren ist. Dimethyl- und Diäthylketon reagieren schon in wäßriger Lösung in der Kälte, Acetophenon erst in der Wärme in alkalischer Lösung, während beim Naphtylmethylketon eine Umsetzung nur in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat erfolgt. Acetessigester, Acetylaceton und Acetonylaceton reagieren leicht, während Dioxyacetophenon, Desoxybenzoin, Traubenzucker und Lävulinsäure sich mit genanntem Aldehyd nicht kondensieren ließen. Durch J. Tröger und W. Menzel[2]) ist nun gezeigt worden, daß Arylsulfonaceton mit o-Amidobenzaldehyd sich in wäßriger oder alkoholischer Lösung in Gegenwart einer Spur Natronlauge in der Wärme zu Chinolinderivaten umsetzen lassen, während ein gleicher Weg bei den Arylsulfonacetophenonen nicht zum Ziele führt und letztere mit dem Amidoaldehyd nur dann ein Chinolinderivat liefern, wenn man die Komponenten im Druckrohr ohne jedes Lösungsmittel und ohne jeden Katalysator auf eine geeignete Temperatur erhitzt. Den gleichen Weg hat auch O. Stark[3]) bei Darstellung des 2-Phenyl-3-benzoylchinolins

[1]) Ber. 25, 1752 (1892).
[2]) Dies. Journ. [2] 103, 188 (1921).
[3]) Ber. 42, 715 (1909).

angewandt. Derselbe Forscher hat auch gezeigt, daß die Friedländersche Synthese bei Ketonen um so schwieriger sich gestaltet, je mehr Benzolkerne das angewandte Keton aufweist. Auch P. Friedländer und C. F. Goehring[1]) haben, wenn im Lösungsmittel Wärme und Katalysator versagen, schon den von O. Stark benutzten Weg eingeschlagen und schwierig verlaufende Chinolinsynthesen so bewerkstelligen können. Dieses oben angedeutete Schmelzverfahren ist von P. Friedländer und C. F. Goehring z. B. auch zur Darstellung eines β-benzoylierten Chinolinderivates benutzt worden, nachdem bei einer geplanten Umsetzung zwischen o-Amidobenzaldehyd und Benzoylessigester in wäßrig-alkalischer Lösung in der Wärme der Ketonester gespalten war und die Kondensation das α-Phenylchinolin gegeben hatte. Neuerdings haben auch J. Tröger und Köppen-Kastrop[2]) das Schmelzverfahren bei Darstellung von β-Arylsulfoncarbostyrilen aus Arylsulfonessigsäurederivaten und o-Amidobenzaldehyd mit Nutzen verwenden können. Das erwähnte Kondensationsverfahren ist nun sowohl für die in dieser Arbeit beschriebenen, aus o-Amidobenzaldehyd und Arylsulfonacetophenonen dargestellten α-Phenyl-β-arylsulfonchinoline (I) als auch für die Gewinnung von β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen (II) aus symmetrischen Diarylsulfonacetonderi-



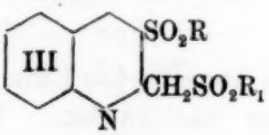


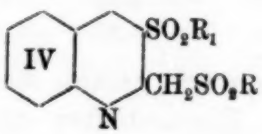
vaten und Amidobenzaldehyd verwertet worden. Während O. Stark seine Versuchskomponenten auf 200° im Rohr erhitzt und P. Friedländer und Goehring die Temperatur von 160° wählen, sind bei den in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen Temperaturen unter und über 200° benutzt worden. Am besten erhitzt man die Komponenten in einem kurzen geschlossenen Rohre im Paraffin- oder Luftbade. Sehr wichtig für das Gelingen der Synthese ist außer Temperatur die Zeit des Erhitzens und die Reinheit der Versuchskomponenten. Bei nicht genügend langem Erhitzen leidet die Ausbeute, bei

[1]) Ber. **16**, 1838 (1883).
[2]) Dies. Journ. [2] **104**, 335 (1922).

zu hohem Erhitzen tritt Zersetzung ein, bei nicht genügend reinen Ausgangsmaterialien wird die Isolierung des Reaktionsproduktes fast unmöglich. Abgesehen von der großen Reinheit des angewandten Ketonderivats ist für ein gutes Gelingen der Synthese auch die Beschaffenheit des o-Amidobenzaldehyds, den man zweckmäßig frisch bereitet benutzt, maßgebend. Den Eintritt der Kondensation kann man an dem in dem oberen Rohrteile sich sammelnden Wasser erkennen. Zweckmäßig ist es ferner, von dem Aldehyd einen Überschuß zu nehmen, da man nicht in Reaktion getretenen Aldehyd leicht durch Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser beseitigen kann. Im Gegensatz zu dem von O. Stark beschriebenen α-Phenyl-β-benzoylchinolin zeigen Verbindungen vom Typ (I) eine sehr große Haftfestigkeit der SO_2R-Gruppe. Die erstgenannte Verbindung tauscht bei der KOH-Schmelze ihre Benzoylgruppe gegen H aus, während dies die Verbindungen mit SO_2R in β-Stellung nicht tun. Verbindungen vom Typ (I) besitzen trotz der in α- und β-Stellung enthaltenen elektronegativen Gruppen noch basischen Charakter, sie sind zur Salz- und Doppelsalzbildung noch befähigt, doch zeigen die Salze sehr leicht hydrolytische Spaltung, sind deshalb nicht immer leicht zu erhalten. Ganz erloschen sind hingegen die basischen Eigenschaften bei den Verbindungen vom Typ (II). Es handelt sich bei diesen Körpern um Abkömmlinge der von J. Tröger und W. Menzel beschriebenen, zur Salz- und Doppelsalzbildung befähigten β-Arylsulfonchinaldine, bei denen in der α-ständigen Methylgruppe eine zweite RSO_2-Gruppe eingetreten ist. Obgleich RSO_2 räumlich durch CH_2 vom α-Kohlenstoffatom getrennt, macht sich der saure Charakter der RSO_2-Gruppe recht bemerkbar. Tritt die RSO_2-Gruppe direkt an den α-Kohlenstoff, so ist, wie Versuche lehren, über die in nächster Zeit berichtet wird, der basische Charakter in dem so entstehenden α-Arylsulfonchinolin gleichfalls vernichtet, ein Beweis für den stärker ausgeprägten elektronegativen Charakter des RSO_2 im Gegensatz zu C_6H_5. In den β-Arylsulfonchinolyl-α-arylsulfonmethanen, wie wir die Verbindungen vom Typ (II) benennen wollen, ist es durch Schmelzen mit KOH bisher nicht möglich gewesen, eine oder beide RSO_2-Reste wieder abzuspalten, während Erhitzen mit HCl unter Druck den α-ständigen RSO_2-Rest durch H

ersetzt und zu den bereits schon von J. Tröger und W. Menzel beschriebenen β-Arylsulfonchinaldinen führt. Dieses Verhalten haben wir verwertet, wenn bei Verbindungen vom Typ (II) die beiden Radikale (R) nicht gleich, sondern verschieden waren. Es können dann aus dem Ketonderivat $RSO_2CH_2COCH_2SO_2R_1$ und o-Amidobenzaldehyd sich sowohl Verbindungen vom Typ (III) oder solche vom Typ (IV) bilden. Zur Klärung dieser Frage





sind verschiedene Wege versucht worden, von denen nur die oben erwähnte Spaltung sich bisher als brauchbar erwiesen hat. Auffallend ist die feste Bindung der RSO_2-Gruppe in β-Stellung, ihre Haftfestigkeit ist mindestens ebenso groß wie diejenige von CH_3 und von C_6H_5 am α-Kohlenstoffatom.

Experimenteller Teil.

β-Benzolsulfonchinolyl-α-benzolsulfonmethan, $C_{22}H_{17}NS_2O_4$ (vgl. Formel III; R und $R_1 = C_6H_5$). Das bereits bekannte, bei 153° schmelzende Diphenylsulfonaceton[1]) und o-Amidobenzaldehyd (im Überschuß) erhitzt man gemischt im kurzen Rohr $2^1/_2$ Stunden auf 160°. Hierbei beobachtet man abgespaltenes Wasser im oberen Rohrteile, Braunfärbung der erhitzten Masse, Entstehung einer hellgelben Schmelze, die gegen Ende der Umsetzung ölig wird, nach dem Erkalten aber erstarrt. Zur Beseitigung eines Aldehydüberschusses wird der Rohrinhalt mit Wasser ausgekocht. Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol gibt das Chinolinderivat als weiße, bei 168° schmelzende Nadeln.

---

[1]) Dieses von R. und W. Otto [dies. Journ. [2] 36, 401 (1887)] beschriebene Keton gewinnt man durch Umsetzung von Chloraceton mit benzolsulfinsaurem Salz, Bromieren des hierbei entstandenen Benzolsulfonacetons und erneutem Umsatz des Bromids mit Sulfinat. Bei der Bromierung eventuell neben Monobromid gebildetes Dibromid ist ohne Nachteil, da von diesem 1 Brom durch $SO_2C_6H_5$, das andere durch H ersetzt wird.

I. 0,1753 g gaben 0,4014 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.
II. 0,1673 g „ 0,3806 g CO_2 „ 0,0630 g H_2O.
III. 0,2138 g „ 6,25 ccm N bei 20° und 764 mm.
IV. 0,1553 g „ 0,1742 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
C	62,39	62,46	62,06	—	—	%
H	4,05	3,86	4,21	—	—	„
N	3,30	—	—	3,42	—	„
S	15,13	—	—	—	15,4	„.

Wie schon gesagt, sind in dem angeführten Chinolinderivat basische Eigenschaften nicht mehr nachweisbar. Es gelang weder mit Salzsäure, noch mit Salpetersäure, ja selbst nicht mit der starken Überchlorsäure bei Wasserausschluß Salze zu bereiten. Durch schmelzendes KOH erfährt die Chinolinverbindung nur einen Farbenumschlag nach Rot, doch erfolgt keine Spaltung, und Aufarbeitung und Reinigung geben das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck gelingt hingegen die Abspaltung des α-ständigen $C_6H_5SO_2$-Restes.

β(p)-Toluolsulfonchinolyl-α(p)-toluolsulfonmethan, $C_{24}H_{21}NS_2O_4$. Bei Darstellung dieser Verbindung wurde das zur Synthese nötige Di-p-toluolsulfonaceton nach den Angaben von R. und W. Otto (a. a. O.) bereitet, doch sind wir insofern von der genannten Vorschrift abgewichen, als wir die Bromierung des p-Toluolsulfonacetons nicht in Benzol-, sondern in Eisessiglösung bewerkstelligten. Nachdem in verschiedenster Weise modifizierte Versuche, das Di-p-toluolsulfonaceton mit o-Amidobenzaldehyd in Lösung zu kondensieren, sich als erfolglos erwiesen hatten, zeigte sich, daß auch das Schmelzverfahren nicht ohne Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln brauchbar ist. So gab ein Versuch, bei dem 1 g Keton und 0,5 g Aldehyd $2^1/_2$ Stunden auf 180° erhitzt wurden, ein festes schwarzes, nicht krystallisierbares Reaktionsprodukt. Als hingegen 0,5 g Keton mit 0,2 g Aldehyd 15 Minuten im Rohr auf 155° erhitzt wurden, resultierte neben Wasser eine braune Schmelze, die nach dem Erkalten fest wurde. Auskochen mit Wasser und Krystallisieren aus Eisessig, den man mit etwas Wasser verdünnt hat, liefert das Chinolinderivat in gelblichgrünen, abgestumpften prismatischen Nadeln vom Schmp. 202°.

Die Verbindung ist löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig.

I. 0,1625 g gaben 0,3765 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.
II. 0,1884 g „ 0,4374 g CO_2 „ 0,0747 g H_2O.
III. 0,2288 g „ 6,25 ccm N bei 19° und 746 mm.
IV. 0,1580 g „ 0,1650 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
C	63,84	63,21	63,35	—	—	%
H	4,69	4,62	4,45	—	—	„
N	3,10	—	—	3,13	—	„
S	14,18	—	—	—	14,34	„.

Für die Darstellung dieses Chinolinderivates scheint die Reinheit der Versuchskomponenten viel wesentlicher zu sein, als bei Darstellung der Benzolverbindung. Wesentlich ist ferner bei dieser Synthese das Einhalten der richtigen Temperatur und die kurze Erhitzungszeit. Basische Eigenschaften besitzt das Chinolinderivat nicht mehr. Im Anschluß an diese beiden Chinolinderivate sind weitere Vertreter synthetisiert worden, bei denen die zur Synthese nötigen, bisher noch unbekannten Ketone erst dargestellt werden mußten. Es sind symmetrische Diarylsulfonacetone mit gleichem und mit verschiedenem Radikal (R) zu diesem Zwecke bereitet worden, und zwar nach dem von R. und W. Otto eingeschlagenen Verfahren. Da das von J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) schon zu synthetischen Zwecken verwertete p-Chlorbenzolsulfonaceton noch nicht analysiert war, so ist bei dieser Gelegenheit auch diese Lücke mit ausgefüllt worden. Ferner sind von den neu beschriebenen Ketonen auch einige charakteristische Derivate dargestellt.

p-Chlorbenzolsulfonaceton, $ClC_6H_4SO_2CH_2COCH_3$, entsteht bei etwa einstündigem Erhitzen von p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium und Monochloraceton in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Abdampfen des Alkohols, Mazerieren des Abdampfrückstandes mit kaltem Wasser und Krystallisieren aus etwa 75prozentigem Alkohol liefert das Keton in balkenförmigen weißen Krystallen vom Schmp. 83°. In Alkohol ist es leicht, in heißem Wasser sehr schwer löslich.

0,2517 g gaben 0,1503 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	15,26	14,80 %.

Phenylhydrazon des p-Chlorbenzolsulfonacetons, $ClC_6H_4SO_2CH_2.C(N_2HC_6H_5)CH_3$, in wäßrig-alkoholischer Lösung mittels Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat erhalten. Aus Essigsäure krystallisiert das Phenylhydrazon in farblosen viereckigen Blättchen vom Schmp. 161°.

0,1611 g gaben 11,9 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,68	8,48 %.

p-Chlorbenzolsulfonmonobromaceton, $ClC_6H_4SO_2.CH_2COCH_2Br$. Dieses Monobromid[1]) entsteht, wenn man auf p-Chlorbenzolsulfonaceton 1 Mol. Brom in Eisessiglösung einwirken, den Eisessig verdunsten läßt und den Rückstand nach dem Waschen mit Wasser aus 30 prozent. Essigsäure krystallisiert. Es bildet weiße, verästelte Krystalle vom Schmp. 142°. In der Mutterlauge befindet sich meist etwas nicht bromiertes Ausgangsmaterial, das auf Wasserzusatz ausfällt. In heißem Alkohol und heißem Eisessig ist das Bromid leicht löslich.

I. 0,2159 g gaben 0,2102 g (AgBr + AgCl); 0,1998 g dieses Gemisches lieferten nach dem Erhitzen im Cl-Strome 0,1704 g AgCl.

II. 0,2314 g gaben 0,2356 g (AgBr + AgCl), davon gaben 0,2158 g 0,1848 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Br	25,68	25,75	26,20 %.

Bei der Halogenbestimmung gelang es nach Carius leicht, alles Brom in ionisierten Zustand überzuführen, während dies bei dem im Benzolkern vorhandenen Chlor sehr schwierig ist, so daß man es nur bei anhaltendem und hohem Erhitzen er-

[1]) Ein Versuch, eine entsprechende Chlorverbindung dadurch zu gewinnen, daß man p-Chlorbenzolsulfonaceton in CCl_4-Lösung chloriert, hat nicht zu dem gewünschten Ziele geführt. Das Reaktionsprodukt, das nach Vertreiben von CCl_4 hinterblieb, war ölig und gab in alkoholischer Lösung mit benzolsulfinsaurem Natrium ein krystallinisches, bei 66° schmelzendes Produkt (16,48% S). Hiernach scheint Methyl-p-chlorbenzolsulfon, $ClC_6H_4SO_2CH_3$ (S = 16,78%), und nicht das bei 129° schmelzende Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (vgl. unten) vorzuliegen.

reicht. Vermutlich entsteht eine schwer hydrolysierbare Chlorbenzolsulfosäure als Zwischenprodukt. Derartige Beobachtungen sind schon wiederholt an chlorhaltigen Produkten, die $ClC_6H_4SO_2$-Reste enthalten, von dem einen von uns gemacht worden. In solchem Falle kommt man besser zum Ziele, wenn man das chlorhaltige Produkt mit reinem CaO erhitzt oder die Methode von Baubigny-Chavannes benutzt. Bei der oben mitgeteilten Analyse ist quantitativ nur das Brom ermittelt und auf eine richtige Chlorbestimmung verzichtet worden, da eine solche bei dem zur Darstellung dieses Bromids dienenden p-Chlorbenzolsulfonaceton schon ausgeführt war.

Di-p-chlorbenzolsulfonaceton, $(ClC_6H_4SO_2CH_2)_2CO$. Erhitzt man äquivalente Mengen des vorgenannten Bromids und von p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbade, so färbt sich die anfangs farblose Lösung rötlich und scheidet beim Erkalten das Reaktionsprodukt ab. Abdampfen des Alkohols, Mazerieren des Rückstandes mit kaltem Wasser gibt weitere Mengen des Reaktionsproduktes. Gereinigt wird es durch wiederholtes Umkrystallisieren zunächst aus Eisessig, dann aus Alkohol. Das reine Keton bildet große gelblichweiße, balkenförmige Krystalle vom Schmp. 166°, es ist leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

I. 0,1211 g gaben 0,0854 g AgCl.
II. 0,1654 g „ 0,1894 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Cl	17,42	17,44	— %
S	15,72	—	15,72 „ .

β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α(p)-chlorbenzolsulfonmethan, $C_{22}H_{15}NS_2O_4Cl_2$ (vgl. Formel III, R und $R_1 = C_6H_4Cl$(p), entsteht, wenn man 0,5 g Di-p-chlorbenzolsulfonaceton und 0,2 g o-Amidobenzaldehyd im Rohr 15 Minuten auf 165° erhitzt. Bereits nach 5 Minuten ist die Wasserabspaltung erkennbar; es bildet sich eine dickflüssige braune Masse, die nach dem Erkalten fest wird. Auskochen mit Wasser und Krystallisieren aus Eisessig liefert das Chinolinderivat in gelblichen, balkenförmigen, bei 197° schmelzenden Gebilden. Bei längerer Belichtung schlägt die gelbliche Farbe in fleischfarben

um. Löslich in heißem Eisessig, wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

I. 0,1614 g gaben 0,3159 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.
II. 0,2626 g „ 7,1 ccm N bei 16° und 738 mm.
III. 0,1412 g „ 0,1333 g $BaSO_4$.
IV. 0,2155 g „ 0,1230 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	53,63	53,40	—	—	—	%
H	3,07	3,24	—	—	—	„
N	2,84	—	3,10	—	—	„
S	13,00	—	—	12,97	—	„
Cl	14,44	—	—	—	14,12	„ .

Auch für dieses Chinolinderivat gelten die oben an anderer Stelle schon angegebenen allgemeinen Eigenschaften.

Um die Frage zu entscheiden, wie die Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit einem symmetrischen Diarylsulfonaceton, bei dem die beiden Aryle verschieden sind, von statten geht, sind derartige gemischte Ketone dargestellt und dann zu Chinolinderivaten umgesetzt worden.

p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton, $ClC_6H_4SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_4.CH_3$. Dieses wurde sowohl aus p-Chlorbenzolsulfonacetonbromid (vgl. oben) und p-toluolsulfinsaurem Natrium wie aus dem p-Toluolsulfonbromaceton und p-chlorbenzolsulfinsaurem Natrium erhalten. Man erhitzt äquivalente Mengen in alkoholischer Lösung etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade und verarbeitet das Ganze analog wie beim Di-p-chlorbenzolsulfonaceton angegeben. Das Keton bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 163°. In etwa 70 prozent. Essigsäure ist es leicht, in siedendem Alkohol schwer löslich.

I. 0,2720 g gaben 0,0989 g AgCl.
II. 0,1302 g „ 0,1555 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
Cl	9,17	9,00	—	%
S	16,55	—	16,41	„ .

Oxim, $ClC_6H_4SO_2CH_2C(NOH)CH_2SO_2C_6H_4CH_3$, aus dem Keton in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda beim 2—3 stündigen Erhitzen bei Wasserbadwärme erhalten. Erkalten der Lösung scheidet farblose Kry-

stalle ab, die, aus verdünntem Alkohol gereinigt, farblose abgeplattete Gebilde vom Schmp. 214° gaben.

0,2218 g gaben 7,1 ccm N bei 19° und 747 mm.

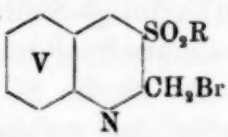
	Berechnet:	Gefunden:
N	3,48	3,67 %.

β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α(p)-toluolsulfonmethan, $C_{23}H_{18}NS_2O_4Cl$ (vgl. Formel III, R = C_6H_4Cl, R_1 = $C_6H_4CH_3$). Erhitzt man 0,4 g p-Chlorbenzolsulfon-p-toluolsulfonaceton und 0,2 g Amidobenzaldehyd im Rohre auf 165°, so wird die anfangs hellgelbe Schmelze bereits nach 5 Minuten dunkelbraun und im oberen Rohrteile ist deutlich Wasserabspaltung bemerkbar. Zur Vollendung der Umsetzung setzt man das Erhitzen noch weitere 5 Minuten fort, kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig. Weiße balkenförmige, bei 199—200° schmelzende, in heißem Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystalle.

I. 0,1642 g gaben 0,3514 g CO_2 und 0,0537 g H_2O.
II. 0,2086 g „ 5,9 ccm N bei 21° und 755 mm.
III. 0,2091 g „ 0,0635 g AgCl.
IV. 0,1492 g „ 0,1514 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	58,52	58,38	—	—	—	%
H	3,84	3,66	—	—	—	„
N	2,96	—	3,26	—	—	„
Cl	7,51	—	—	7,51	—	„
S	13,57	—	—	—	13,6	„ .

Um die Konstitution dieser Verbindung festzustellen, d. h. zu entscheiden, ob $SO_2C_6H_4Cl$ in β-Stellung und $C_6H_4.CH_3$ im α-ständigen Methyl haftet, gab es verschiedene Möglichkeiten, den Aufbau und den Abbau. Ein Versuch, zu einem monobromierten Chinaldin (V) zu gelangen, dessen Brom im α-CH_3



steht und dessen β-Stellung durch SO_2R besetzt, ist weder durch Bromierung eines β-arylsulfonierten Chinaldins, noch durch Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Arylsulfon-

monobromaceton gelungen. Wäre die Darstellung eines solchen Bromderivats geglückt, so hätte man einen Austausch des Broms einerseits gegen RSO_2, andererseits gegen H versuchen können. Im ersteren Falle hätte man dann je nach Wahl (R) bzw. (R_1) in α- oder β-Stellung bringen können, im anderen Falle hätte man, wenn das Bromatom reaktionsfähig und durch H ersetzbar gewesen wäre, zu einem bekannten β-Arylsulfonchinaldin kommen müssen. Praktische Schwierigkeiten haben diese Beweisführung vereitelt, da es bisher in keinem der untersuchten Fälle gelungen ist, ein wohl definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Für den Abbau hat sich schmelzendes KOH nicht bewährt, keiner der beiden RSO_2-Reste ließ sich hierdurch abspalten. Als p-Chlorbenzolsulfonchinolyl-p-toluolsulfonmethan im Rohr mit konzentrierter Salzsäure schließlich längere Zeit auf etwa 240° (2 stündiges Erhitzen auf 150° war ohne Wirkung) erhitzt wurde, war das Ausgangsmaterial verschwunden und ein festes rotes, in heißem Alkohol lösliches Produkt, dessen Untersuchung vorläufig wegen zu geringer Menge unterbleiben mußte, abgeschieden. War durch die Spaltung die α-ständige RSO_2-Gruppe eliminiert, so mußte ein β-arylsulfoniertes Chinaldin mit basischen Eigenschaften entstanden und in der salzsauren Lösung enthalten sein. Als das salzsaure Filtrat mit Ammoniak versetzt wurde, entstand eine weiße, milchige Fällung, die, in Äther aufgenommen, nach Verdunsten des Äthers einen rötlichweißen krystallinischen Rückstand gab vom Schmp. 152°. Dieses Produkt war chlor- und schwefelhaltig, in kochendem Wasser fast unlöslich, in konzentrierter Salzsäure aber leicht löslich, hatte somit basische Eigenschaften. Hiermit war, was zu vermuten war, die α-ständige Arylsulfongruppe abgespalten, denn sonst hätte das Produkt nicht basisch sein können. Gegen die Abspaltung beider Arylsulfonreste, was bei der großen Haftfestigkeit von RSO_2 in β-Stellung nicht anzunehmen war, spricht der S-Gehalt des Spaltungsproduktes. Der Chlorgehalt zeigt ferner an, daß es die $SO_2C_6H_4Cl$-Gruppe ist, die bei der Spaltung in β-Stellung verblieben ist. Es mußte sonach das bereits von J. Tröger und W. Menzel beschriebene β(p)-Chlorbenzolsulfonchinaldin vom Schmp. 155° vorliegen. Das gleichfalls von genannten Autoren dargestellte p-Toluol-

sulfonchinaldin schmilzt bei 152°, ist aber chlorfrei. Durch den Schmelzpunkt ließ sich also diese Frage nicht entscheiden, zumal das bei der Spaltung erhaltene chlorhaltige Produkt nicht nochmals durch Umkrystallisieren gereinigt, sondern gleich in das Platinsalz umgesetzt wurde. Das in der üblichen Weise bereitete schwach rötlichgelbe Salz gab nach dem Umkrystallisieren ein aus orangefarbenen Krystalldrusen bestehendes Produkt ohne Schmelzpunkt. Letztere Tatsache und nachstehende Analyse, vereint mit dem qualitativen Chlornachweis, lehren, daß es sich um ein β(p)-Chlorbenzolsulfonchinaldin handelt, für dessen Platinsalz genannte Autoren gleichfalls keinen Schmelzpunkt ermitteln konnten, während sie für das Platinsalz des β(p-)-Toluolsulfonchinaldins den Schmp. 216° ermittelten und ein solches Salz 19,4% Pt verlangt.

0,0676 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0124 g Pt.

Berechnet für $(C_{16}H_{12}NSO_2Cl)_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt 18,68	18,34%.

Daß von den beiden verschiedenen Arylsulfonradikalen das $SO_2C_6H_4Cl$-Radikal in β-Stellung sich befindet, wird auch bekräftigt durch die Spaltung des β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α-benzolsulfonmethans, zu dessen Bereitung das bisher noch unbekannte nachstehende Keton nötig war.

Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton, $C_6H_5SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_4Cl$, wird analog der entsprechenden p-Toluolverbindung aus dem p-Chlorbenzolsulfonbromaceton und sulfinsaurem Salz oder aus Benzolsulfonbromaceton und p-chlorbenzolsulfinsaurem Salz gewonnen. Als im letzteren Falle 1,4 g des letztgenannten bromierten Ketons mit 2 g Sulfinat in alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden, nahm die anfangs hellgelbe Lösung Rot- und Braunfärbung an und erstarrte beim Abkühlen bzw. Schütteln zu einem Krystallbrei, der aus heißem Wasser in gelblichweißen Nadeln sich abschied, die nach vorherigem Sintern bei 129—130° schmolzen. In Alkohol ist das Keton leicht löslich, sehr schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser.

I. 0,1600 g gaben 0,1963 g $BaSO_4$.
II. 0,2559 g „ 0,0995 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
S	17,17	16,85	— %
Cl	9,51	—	9,61 „ .

Semicarbazon, $C_6H_5SO_2CH_2.C(N.NHCONH_2)CH_2SO_2C_6H_4Cl$, entstand beim 2stündigen Erhitzen äquivalenter Mengen von Keton und Semicarbazidchlorhydrat in Gegenwart von Natriumacetat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Nach vollendeter Umsetzung wurde der Abdampfrückstand mit kaltem Wasser mazeriert und aus Eisessig, der mit wenig Wasser verdünnt war, umkrystallisiert. Das Semicarbazon bildet gelblichweiße, balkenförmige Krystalle vom Schmp. 231° unter Gasentwicklung.

0,1061 g gaben 9 ccm N bei 20° und 754 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,77	9,80 % .

β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α-benzolsulfonmethan, $C_{22}H_{16}S_2O_4NCl$ (vgl. Formel III, $R = C_6H_4Cl$, $R_1 = C_6H_5$). Die Gewinnung dieser Verbindung bot große Schwierigkeiten und man hätte sicher, wenn an diesem Produkte die oben beschriebene Chinolinsynthese zuerst versucht worden wäre, sie wegen Mißerfolges fallen lassen. Da aber die Synthese bei anderen analogen Ketonen uns schon gelungen war, so konnte der Mißerfolg vermutlich nur an den nicht richtig gewählten Versuchsbedingungen liegen. Erhitzt man möglichst frisch bereiteten o-Amidobenzaldehyd und das Benzolsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton (sorgfältigst gereinigt[1]) im Rohr etwa 20 Minuten auf 130—150°, so schmilzt das Gemisch sehr bald zu einer bräunlichen Schmelze zusammen, während im Rohr sich ansammelndes Wasser die Kondensation anzeigt. Hat man durch Auskochen des beim Erkalten fest gewordenen Reaktionsproduktes mit Wasser überschüssigen Aldehyd entfernt, so bietet meist die Krystallisation des Rückstandes große Schwierigkeiten. Der bei den bisher beschriebenen Chinolinderivaten eingeschlagene Weg versagte diesmal, doch gelang es schließlich, zu einem krystallinischen Produkte zu kommen, wenn

[1]) Sind die Versuchskomponenten nicht genügend rein, so ist die Kondensation zwar am auftretenden Wasser erkennbar, ein krystallisiertes Chinolinderivat aber nicht zu isolieren.

man die Lösung des in heißem Wasser unlöslichen Anteiles in wenig Essigäther mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und die hierbei abgeschiedenen Krystalle nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält dann grauweiße, bei 157° schmelzende Prismen von nicht basischem Charakter.

I. 0,1268 g gaben 0,1277 g $BaSO_4$.
II. 0,1710 g „ 5 ccm N bei 24° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
S	13,98	13,83	— %
N	3,05	—	3,32 „ .

Zwecks Abspaltung der α-ständigen RSO_2-Gruppe wurde die Verbindung mit konzentrierter Salzsäure 6—7 Stunden im Rohr auf 240° erhitzt. Neben einem braunroten Bodenkörper resultierte eine gelbe Lösung, die nach dem Filtrieren mit Natronlauge eine milchige Fällung lieferte. Ausäthern und Überführung des in Blättchen (Schmp. 126—128°) erhaltenen Abdampfrückstandes in ein Platinsalz führte zu dem von J. Tröger und W. Menzel schon beschriebenen Platinsalze des β(p)-Chlorbenzolsulfonchinaldins. Dies bestätigt die Analyse desselben und die Chlorreaktion jener Blättchen. Es war somit der in α-Stellung enthaltene $C_6H_5SO_2$-Rest abgespalten.

0,0485 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0090 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,68	18,55 % .

Die beiden letzten Versuchsreihen, bei denen zur Chinolinsynthese Ketone mit verschiedenen RSO_2-Substituenten benutzt waren, hatten gezeigt, daß $SO_2C_6H_4Cl$, d. h. der Rest mit dem größeren Molekül in β-Stellung sich befand. Daß aber bei Anwendung eines solchen gemischten Ketons der Rest mit höherem Molekül in α-Stellung sich befinden kann, lehrt ein weiterer Versuch, bei dem das nachstehend beschriebene Keton zur Synthese diente.

β-Naphtalinsulfon-p-chlorbenzolsulfonaceton, $C_{10}H_7SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_4Cl$, entsteht, wenn man p-Chlorbenzolsulfonbromaceton mit β-naphtalinsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung 2—3 Stunden auf dem Wasserbade

erhitzt und, wie oben des öfteren geschildert, weiter verfährt. Es bildet nach dem Reinigen aus verdünntem Alkohol lange gelbliche, abgestumpfte, bei 167° schmelzende Nadeln und ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich.

0,1050 g gaben 0,1153 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	15,14	15,08 %.

β(p)-Chlorbenzolsulfonchinolyl-α(β)-naphtalinsulfonmethan, $C_{26}H_{18}NS_2O_4Cl$ (vgl. Formel III, $R = C_6H_4Cl$, $R_1 = C_{10}H_7$). Dieses nur sehr schwierig rein zu erhaltende Chinolinderivat entstand beim 20 Minuten langen Erhitzen des vorgenannten Ketons mit o-Amidobenzaldehyd im Rohr auf 170°. Man erhält neben abgespaltenem Wasser eine Schmelze, die beim Erkalten zu einem hellbraunen Produkte erstarrt. Verarbeitung und Reinigung geschah wie bei dem zuletzt erwähnten Chinolinderivat. Wenn man Essigäther und Petroläther im richtigen Verhältnisse wählt, gelingt es, die neben dem Reaktionsprodukte in mehr oder weniger großer Menge auftretenden Verunreinigungen in Lösung zu halten. Es krystallisiert dann die Verbindung in weißen Krystallen und wird aus absolutem Alkohol in weißen, zu Büscheln angeordneten Nadeln vom Schmp. 163° erhalten: Das Produkt ist in Aceton, Essigäther und Eisessig leicht löslich, in Äther, Benzin, Petroläther schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Darstellung und Reinigung sind sehr schwierig und fordern sehr reine Ausgangsmaterialien.

0,0704 g gaben 0,0662 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	12,65	12,91 %.

Ebenso große Schwierigkeiten wie die Isolierung dieses Chinolinderivats machen Reinigung und Isolierung des Spaltungsproduktes, vermutlich infolge der in der Spaltungsflüssigkeit enthaltenen Naphtalinsulfosäure. Erhitzt man das Chinolinderivat mit konzentrierter Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 240°, so ist das Ausgangsmaterial unter Abscheidung von rötlichbraunen, harzigen Bestandteilen verschwunden. Wird die filtrierte Lösung analog der Verarbeitung der früher beschriebenen Spaltungsprodukte behandelt, so kommt man zu einem

krystallisierenden Produkte, das ohne weitere Reinigung bei 125—130° schmilzt und chlorhaltig ist. Auch Stickstoff und Schwefel konnte nachgewiesen werden und für basische Eigenschaften spricht die Isolierung eines Platinsalzes, dessen Menge leider für eine Analyse etwas knapp war. Der in verschiedener Weise aber nachgewiesene Chlorgehalt läßt keinen Zweifel zu, daß es sich um das bei den beiden vorher genannten Spaltungsversuchen erkannte β(p)-Chlorbenzolsulfonchinaldin handelt, daß mithin die $C_{10}H_7SO_2$-Gruppe in α-Stellung sich befunden hat.

Im Anschluß an die α- und β-arylsulfonierten Chinaldinderivate ist ein weiterer Versuch unternommen worden, in β- bzw. α- und β-Stellung den Rest —SAr einzuführen, um diesen dann zu $—SO_2R$ zu oxydieren. Diese Versuche haben bis jetzt aber nicht zu dem gewünschten Ziele geführt und seien daher nur in aller Kürze skizziert.

p-Tolylmercaptan, C_7H_7SH, wurde nach Bourgeois[1]) aus p-Toluolsulfochlorid bereitet und mit der berechneten Menge absolut alkoholischem Natriumäthylats und einer äquivalenten Menge Monochloraceton zum p-Tolylthioacetol oder p-Tolylacetonylsulfid, $CH_3.C_6H_4SCH_2COCH_3$, umgesetzt. Das ölige Produkt wurde über seine Natriumbisulfitverbindung, $C_7H_7S.CH_2COCH_3.NaHSO_3$, gereinigt. Zu dieser gelangt man beim Schütteln der ätherischen Lösung des öligen Rohproduktes mit einer wäßrigen $NaHSO_3$-Lösung. Sammeln und Nachwaschen mit Äther lieferte dieses Additionsprodukt als weißen Niederschlag, dessen Analyse 8,95 und 9,14% Na ergab, während eine Verbindung von der genannten Zusammensetzung 8,1% Na fordert. Aus dieser Bisulfitverbindung wurde durch Erwärmen mit Alkali auf dem Wasserbade das Keton als Öl zurückgewonnen. Da die so erhaltene Menge des hellgelben öligen Produktes zu einer fraktionierten Destillation zu gering war, so versuchten wir, ein Phenylhydrazon zur weiteren Charakterisierung zu bereiten, konnten aber auch dieses nur in öligem Zustande gewinnen. Schließlich versagte auch noch mit dem öligen Acetonderivat und o-Amidobenz-

---

[1]) Ber. 28, 2319 (1895).

aldehyd die Kondensation, die sowohl in alkoholischer, mit einer Spur Alkali versetzter Lösung bei Wasserbadtemperatur, als auch im Rohr durch bloßes Erhitzen der Komponenten versucht wurde. Im letzteren Falle konnte eine Abspaltung von Wasser festgestellt werden, doch gelang es in keinem Falle, ein Chinolinderivat zu isolieren. Nach diesem ungünstigen Ergebnis sind vorderhand diese Versuche abgebrochen.

Nachstehend mögen Darstellung und Eigenschaften der aus Arylsulfonacetophenonen gewonnenen α-Phenyl-β-arylsulfonchinoline folgen.

α-Phenyl-β-benzolsulfonchinolin, $C_{21}H_{15}NSO_2$ (vgl. Formel I, R = C_6H_5), entsteht, wenn man Benzolsulfonacetophenon[1]) und o-Amidobenzaldehyd im kurzen Rohr 1—2 Stdn. auf 200° erhitzt, bis eine einheitlich braune Schmelze entstanden ist. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse kocht man mit Wasser aus und krystallisiert den unlöslichen Anteil aus Alkohol. Man erhält so das genannte Chinolinderivat sofort rein in gelblichweißen Prismen vom Schmp. 208,5—209°. (Ausbeute 70—80% und schwach basischem Charakter.

I. 0,1846 g gaben 0,4960 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.
II. 0,1470 g „ 0,3958 g CO_2 „ 0,0619 g H_2O.
III. 0,1650 g „ 0,4428 g CO_2 „ 0,0670 g H_2O.
IV. 0,307 g „ 11,2 ccm N bei 24° und 753 mm.
V. 0,1843 g „ 0,1310 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	73,02	73,30	73,40	73,20	—	— %
H	4,96	4,99	4,71	4,54	—	— „
N	4,06	—	—	—	4,15	— „
S	9,29	—	—	—	—	9,76 „ .

Chlorhydrat, $C_{21}H_{15}NSO_2.HCl$, scheidet sich aus der heißen Lösung der Base in 17prozent. Salzsäure beim Abkühlen in kompakten Prismen ab. Wird durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten, verliert beim Stehen im Exsiccator langsam, bei 105° schnell seine Säure.

---

[1]) Nach J. Tröger und O. Beck [dies. Journ. [2] 87, 289 (1913)] gewonnen, ausgehend vom ω-Chlor- bzw. vom ω-Bromacetophenon.

I. 0,2355 g gaben 0,0904 g AgCl.
II. 0,2562 g „ 0,0958 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Cl	9,29	9,49	9,25 % .

Nitrat, $C_{21}H_{15}NSO_2.HNO_3$, wird in würfelförmigen Krystallen aus einer Lösung der Base in heißer 28 prozentiger Salpetersäure beim Abkühlen erhalten. Zuweilen bildet das Salz auch flache, zu Büscheln vereinigte Prismen. Ist beständiger als Chlorhydrat und Sulfat.

0,2816 g gaben 17 ccm N bei 23° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,86	6,92 % .

Saures Sulfat, $C_{21}H_{15}NSO_2.H_2SO_4$. Aus der heißen Lösung der Base in 24 prozent. Schwefelsäure krystallisiert dieses Salz beim Erkalten in weißen, zu Büscheln vereinigten Prismen. In der Kälte langsamer, rascher bei 105° spaltet dieses Salz seine Säure ab. Zur Bestimmung der angelagerten H_2SO_4 wurde das Salz mit Ammoniak digeriert und in der mit HCl sauer gemachten Digestion die H_2SO_4 mit $BaCl_2$ gefällt.

0,1464 g gaben 0,0817 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,23	7,6 % .

Ein dem sauren Sulfat analoges saures Oxalat zu bereiten, ist zwar möglich, doch war es bisher nicht analysenrein zu erhalten. Die Darstellung wurde in alkoholischer Lösung unter Benutzung der berechneten Oxalsäuremenge versucht, doch schien immer das gut krystallisierende Salz durch freie Säure verunreinigt zu sein.

Perchlorat, $C_{21}H_{15}NSO_2.HClO_4$; die Darstellung gelingt, wenn man die Base mit reiner Überchlorsäure, die mit etwas Alkohol verdünnt ist, zum Sieden erhitzt und dann abkühlen läßt. Weiße, balkenförmige Krystalle.

0,2750 g gaben 0,0912 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	7,95	8,2 % .

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{15}NSO_2)_2H_2PtCl_6$. Dieses Salz erhält man in gelben Krystallnadeln, wenn man die Base in

Alkohol und konzentrierter Salzsäure (3 ccm Alkohol, 8 ccm konzentrierter HCl) löst, vorsichtig wäßriges Platinchlorid zutropft, bis eine auftretende Trübung sich eben wieder löst und dann die aus der klaren Lösung beim Stehen abgeschiedenen Krystalle nochmals aus alkoholischer, mit etwas Platinchlorid versetzter Salzsäure krystallisiert.

0,0734 g gaben 0,0131 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	17,74	17,84 %.

α-Phenyl-β(p)-toluolsulfonchinolin, $C_{22}H_{17}NSO_2$, wird aus dem von J. Tröger und O. Beck (a. a. O.) beschriebenen p-Toluolsulfonacetophenon (Schmp. 110°) und o-Amidobenzaldehyd beim $1^1/_2$ stündigen Erhitzen im Rohr auf 200° erhalten. Zunächst schmelzen die festen Komponenten zu einer hellgelben Masse zusammen, die sich gegen Ende des Erhitzens etwas bräunlich färbt. Auskochen des Rohrinhalts mit Wasser und Krystallisieren aus Alkohol oder besser aus Eisessig gibt obiges Chinolin in weißen, balkenförmigen Krystallen vom Schmp. 243°.

I. 0,1544 g gaben 0,4172 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.
II. 0,1834 g „ 0,4940 g CO_2 „ 0,0767 g H_2O.
III. 0,2992 g „ 10 ccm N bei 19° und 767 mm.
IV. 0,2034 g „ 0,1375 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	73,53	73,71	73,48	—	— %
H	4,77	4,8	4,68	—	— „
N	3,9	—	—	3,9	— „
S	8,91	—	—	—	9,25 „.

Auffallend an dieser Chinolinbase ist, daß es bisher nicht gelungen ist, ein Chlorhydrat oder Sulfat in analysenreinem Zustande zu erhalten. Nach J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) hat bei den β-arylsulfonierten Chinaldinen die Molekulargröße des Arylradikals keinen wesentlichen Einfluß auf die Basizität der Chinolinbasen, solange R = C_6H_5, $C_6H_4.CH_3$ oder C_6H_4Cl ist. Wenn allerdings R = $C_{10}H_7$ (β) ist, dann scheinen in der neuen Base die basischen Eigenschaften etwas geschwächt zu sein und der Gewinnung analysenreiner Salze größere Schwierigkeiten zu bieten. Bei den in dieser Arbeit

beschriebenen α-Phenyl-β-arylsulfonchinolinen sind die Arylradikale die gleichen wie bei den von genannten Autoren untersuchten α-Methyl-β-arylsulfonchinolinen oder β-Arylsulfonchinaldinen. In α-Stellung steht bei uns allerdings an Stelle der indifferenten CH_3- die elektronegativere C_6H_5-Gruppe. Trotzdem ist es auffallend, daß bei dem α-Phenyl-β-benzolsulfonchinolin die Salzbildung glatter erfolgt als bei den entsprechenden Chinolinen, die in β-Stellung $C_7H_7SO_2$ bzw. $Cl.C_6H_4SO_2$ enthalten. Wenn die Stärke der zur Salzbildung benutzten Säure allein hier von Einfluß wäre, so sollte man erwarten, daß, wenn sich aus der bei 243° schmelzenden Base ein Nitrat und ein Perchlorat bereiten läßt, auch ein Chlorhydrat sich gewinnen lassen müßte, da es sich doch in Salzsäure, Salpetersäure und Überchlorsäure um gleich starke Säuren handelt. Es ist aber bisher nicht möglich gewesen, von der genannten Base ein einwandfreies Chlorhydrat oder saures Sulfat zu erhalten. Versuche, ein Chlorhydrat unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure (25%) zu bereiten, lieferten ein zwar krystallisiertes, aber viel zu wenig Chlor (gefunden 4,48 und 4,52%) enthaltendes Produkt. Ein normales Chlorhydrat verlangt 8,96% Cl, der zu tief gefundene Cl-Gehalt läßt eine hydrolytische Spaltung vermuten: Ähnliche Resultate wurden bei den Versuchen, welche die Isolierung eines Sulfats bezweckten, erzielt. Aus einer warmen alkoholischen, mit H_2SO_4 versetzten Lösung schieden sich zwar beim Abkühlen würfelförmige Krystalle ab, desgleichen wurden aus einer Lösung der Base in Eisessig + konzentrierter Schwefelsäure Krystalle erhalten, doch immer mit zu niederem H_2SO_4-Gehalt. Gefunden 3,96% S für angelagerte H_2SO_4, Theorie 7,01%. Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gab Produkte, bei denen der S-Gehalt für die aufgenommene H_2SO_4 zu 5,28 bzw. 5,48%, d. h. gleichfalls zu niedrig gefunden wurde.

Perchlorat, $C_{22}H_{17}NSO_2.HClO_4$, gewinnt man am besten, wenn man die Base in reiner, mit etwas Alkohol oder besser Eisessig verdünnter Überchlorsäure in der Wärme löst und dann erkalten läßt. Große weiße, balkenförmige Krystalle, die sehr beständig sind und selbst bei 105° nicht an Gewicht verlieren.

I. 0,2909 g gaben 0,0972 g AgCl.
II. 0,2918 g „ 0,0962 g AgCl.
III. 0,2304 g „ 0,0712 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cl	7,71	8,26	8,15	7,65 %.

Nitrat, $C_{22}H_{17}NSO_2.HNO_3$, wird aus heißer 36 prozent. Salpetersäurelösung beim Erkalten in feinen weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln abgeschieden.

0,1249 g gaben 7,52 ccm N bei 23° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,64	6,87 %.

Bei 105° zeigt dieses Nitrat eine Gewichtsabnahme von 25%, während die bloße Abspaltung der Salpetersäure nur einen Gewichtsverlust von 14,9% verlangte. Da es sich nach der Analyse nicht um ein krystallwasserhaltiges Salz handeln kann, so macht es den Eindruck, als wenn bereits bei der genannten Temperatur eine tiefergreifende Zersetzung eintritt. J. Tröger und W. Menzel haben bei Nitraten von den β-Arylsulfonchinaldinen zwar sehr verschieden ausgeprägte Haftfestigkeit der Säure an der Base, nicht aber eine derartige Zersetzung festgestellt.

Platindoppelsalz, $(C_{22}H_{17}NSO_2)_2H_2PtCl_6$, nach anfänglichen Schwierigkeiten gelang die Darstellung, wenn man eine Auflösung von fester Platinchloridchlorwasserstoffsäure in alkoholischer Salzsäure zu einer Lösung der Base in dem gleichen Lösungsmittel gibt. Aus der anfangs klaren, aber bald sich trübenden Lösung scheidet sich das Salz beim Stehen in orangefarbenen Nadeln ab, die bei 105° einen Gewichtsverlust erfahren.

0,1487 g verloren bei 105° an Gewicht 0,0105 g, entspr. 7,06%.

Es könnte sich hierbei um 2 Mol. Alkohol oder 5 Mol. H_2O handeln. Im ersteren Falle würde der Gewichtsverlust 7,54, im anderen Falle 7,35% betragen. Eine andere, längere Zeit im Exsiccator aufbewahrte Probe des Salzes schien schon beim Liegen an Gewicht verloren zu haben, da bei 0,1798 g eines solchen exsiccatortrockenen Salzes bei 105° ein Gewichtsverlust von 0,0092 g, d. h. 5,12% ermittelt wurde. Zur Analyse

diente ein bei 105° getrocknetes Salz, von zwei verschiedenen Proben herrührend.

I. 0,1382 g gaben 0,0242 g Pt.
II. 0,1706 g „ 0,0294 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Pt	17,3	17,51	17,23 % .

Auffallend an diesem Salze ist der Krystallalkohol- oder Krystallwassergehalt, da weder das Platinsalz von der entsprechenden Benzolverbindung, noch die von J. Tröger und W. Menzel aus den β-Arylsulfonchinaldinen gewonnenen Platinsalze, die alle aus alkoholischer Salzsäure krystallisiert sind, bei 105° einen Gewichtsverlust ergaben.

α-Phenyl-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin, $C_{21}H_{14}NSO_2Cl$. Erhitzt man 0,5 g o-Amidobenzaldehyd und 1,22 g p-Chlorbenzolsulfonacetophenon [nach J. Tröger und O. Beck (a. a. O.) bereitet] 1—2 Stunden im Rohr auf 240°, so erstarrt das zunächst halbflüssige braune Gemisch zu einer krystallinisch werdenden Masse. Entzieht man den Aldehydüberschuß durch Auskochen mit Wasser, so läßt sich das Chinolinderivat entweder aus viel Alkohol oder wenig Eisessig in feinen gelblichweißen, bei 237° schmelzenden Nadeln in sehr guter Ausbeute erhalten.

I. 0,1680 g gaben 0,4049 g CO_2 und 0,0571 g H_2O.
II. 0,1775 g „ 0,4286 g CO_2 „ 0,0600 g H_2O.
III. 0,1469 g „ 0,3581 g CO_2.
IV. 0,3783 g „ 12,2 ccm N bei 23° und 753 mm.
V. 0,1934 g „ 0,1227 g $BaSO_4$.
VI. 0,2128 g „ 0,0818 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	66,38	65,75	65,79	66,5	—	—	— %
H	3,68	3,83	3,78	—	—	—	— „
N	3,68	—	—	—	3,68	—	— „
S	8,44	—	—	—	—	8,7	— „
Cl	9,34	—	—	—	—	—	9,47 „ .

Die Kohlenstoff- und Halogenbestimmungen dieser Verbindung, die trotz wiederholten Umkrystallisierens ihren Schmelzpunkt nicht veränderte, boten große Schwierigkeiten. Sowohl nach Dennstedt, als auch im elektischen Ofen fiel der Kohlen-

stoffgehalt meist zu niedrig aus. Carius' Bestimmungen gaben für Chlor und Schwefel, wahrscheinlich infolge mangelhafter Zerstörung einer als Zwischenprodukt gebildeten Sulfosäure, meist viel zu niedere Werte. Chlorbestimmung mit Ätzkalk gab schwankende Werte, Schwefelbestimmung nach Liebig hingegen gute Resultate bei rascher Ausführung.

Nitrat, $C_{21}H_{14}NSO_2Cl.HNO_3$, krystallisiert aus heißer 36 prozent. Salpetersäure beim Erkalten in weißen, sechsseitigen Blättchen aus.

0,1359 g gaben 7,5 ccm N bei 24° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,32	6,33 %.

Bei 105° verliert das Nitrat 15,28% an Gewicht, dies ist mehr als bei Abspaltung von HNO_3 sich berechnet (Theorie 14,28%), es scheint auch bei diesem Erhitzen nicht bloß eine Säureabspaltung, sondern eine tiefergreifende Zersetzung einzutreten.

Perchlorat, $C_{21}H_{14}NSO_2Cl.HClO_4$, aus einer alkoholischen Lösung der Base in Überchlorsäure in feinen gelblichweißen Nadeln erhalten.

0,1978 g gaben 0,1188 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,77	14,8 %.

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{14}NSO_2Cl)_2H_2PtCl_6$, analog den früheren Platinsalzen bereitet. Das Salz krystallisiert erst beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe aus. Orangerote, balkenförmige, zu Büscheln angeordnete Prismen. Zur Analyse diente das bei 105° getrocknete Salz.

0,1066 g gaben 0,0176 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	16,7	16,5 %.

Auch bei diesem Salze konnte eine ähnliche Beobachtung wie bei dem Salze der entsprechenden p-Toluolverbindung gemacht werden. Ein bestimmter, auf ein oder mehrere Moleküle H_2O oder Alkohol passender Gewichtsverlust ließ sich jedoch in diesem vorliegenden Falle nicht feststellen. Bei einer Probe eines gut krystallisierten Salzes wurden 7,5%, bei einer anderen 8,1%, bei einer dritten Probe, die längere Zeit im Exsiccator

gelegen hatte, nur 1,6% und schließlich bei einer vierten Probe überhaupt kein Gewichtsverlust bei 105° ermittelt. Auch bei den α-Phenyl-β-arylsulfonchinolinen sind verschiedene Spaltungsversuche mit konzentrierter Salzsäure unter Druck bei hoher Temperatur ausgeführt worden, die jedoch alle negativ verliefen. α-Phenyl-β-benzolsulfonchinolin, 5 Stunden mit HCl auf 260° erhitzt, gab eine Lösung; das aus dieser bereitete Platinsalz gab 17,42% Pt. Ein Platinsalz des Ausgangsmaterials verlangt 17,84%. Wäre eine Spaltung erfolgt, so hätte man einen höheren Platingehalt finden müssen. Auch als die Erhitzungstemperatur auf etwa 290° erhöht wurde, konnte bei dem aus der Lösung isolierten Platinsalze ein wesentlich anderes Resultat nicht erhalten werden. Auch das α-Phenyl-β(p)-toluolsulfonchinolin wurde beim 7 stündigen Erhitzen mit HCl auf 270° nicht gespalten. In diesem Falle wurde das Ausgangsmaterial aus der salzsauren Lösung mit viel Wasser ausgefällt und nach dem Reinigen durch den Schmelzpunkt identifiziert.

Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

Emil Heuser.

V. Die Hydrolyse des Xylans mit verdünnter Salpetersäure.

Von **Emil Heuser** und **Georg Jayme.**

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1922.)

Im Verlauf unserer Versuche, Xylan mit konzentrierter Salpetersäure zu Trioxyglutarsäure zu oxydieren (siehe die folgende Veröffentlichung), erschien es uns im Anschluß an das Ergebnis kürzlich veröffentlichter Versuche über die Hydrolyse des Xylans mit verdünnten Mineralsäuren[1]) von Interesse, auch das Verhalten verdünnter Salpetersäure Xylan gegenüber kennen zu lernen. Überdies war zu erwarten, daß die bei der Oxydation als Zwischenprodukt auftretende l-Xylose, bei Einhaltung milderer Bedingungen, als solche gefaßt werden könnte. Wir legten unseren Versuchen die Erwägung zugrunde, daß in großer Verdünnung die Salpetersäure fast ausschließlich hydrolysierend wirken dürfte. Da Salkowski[2]) als bisher günstigstes Hydrolysierungsmittel 5 prozent. Schwefelsäure angibt, so wird eine 3 prozent. Salpetersäure ungefähr dieselbe hydrolytische Kraft besitzen.

Die auf dieser Basis angestellten Verzuckerungsversuche des Xylans zu Xylose hatten ein so gutes Ergebnis, daß die präparative Seite der Versuche, d. h. die Darstellung von Xylose, zunächst in den Vordergrund rückte. Die Gewinnung größerer Mengen war bisher, bei geringer Ausbeute infolge träger

[1]) Heuser u. Brunner, dies. Journ. [2] **104**, 264 (1922).
[2]) B. Salkowski, Z. physiol. Chem. **34**, 162 u. 240 (1901).

Krystallisation des Xylosesirups und anderer Umstände sehr zeitraubend. Salkowski kocht Xylan mit der 40—50fachen Menge 5 prozent. Schwefelsäure 1—1¼ Stunde am Rückflußkühler, entfernt dann die Säure mit Bariumcarbonat, filtriert, dampft auf dem (nicht siedenden) Wasserbade ein und stellt den erhaltenen braunen Sirup zur Krystallisation; diese aber tritt erst nach längerer Zeit ein und ist erst nach Tagen, oft auch erst nach Wochen beendet. Dieses Ergebnis ließ sich durch zahlreiche Versuche bestätigen.[1]) Aus dem so erhaltenen Krystallisationsprodukt wird dann reine l-Xylose durch Extraktion mit Äthylalkohol gewonnen. Die langsame Krystallisation des Sirups ist offenbar den durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylan und Xylose entstandenen, anderweitigen Abbauprodukten zuzuschreiben. Schon die gelbbraune Farbe der Lösung, die man durch längeres Erhitzen von Xylan mit 5 prozent. Schwefelsäure erhält, weist — abgesehen von der Dunkelfärbung, die durch zerstörtes Furfurol bedingt ist — auf das Vorhandensein von Nebenprodukten hin. Beim Arbeiten mit Salpetersäure dagegen bleibt die Lösung auch nach mehrstündigem Kochen vollständig ungefärbt; auch der nach weiterer Verarbeitung erhaltene Sirup ist nur schwach gelb gefärbt. Eine Abspaltung von Furfurol ließ sich in keinem Falle nachweisen.

Um über die optimale Kochungsdauer Aufschluß zu erhalten, setzten wir Versuche an, wobei die Bedingungen der einzelnen Versuche bis auf die Zeit stets gleich gehalten wurden. Es ergab sich, daß die beste Ausbeute, nämlich 74,35% der Theorie (= 85% berechnet auf trockenes und aschefreies Xylan), bei einer Reaktionsdauer von 60 Minuten erzielt wird. Durch die Hydrolyse des Xylans mit 3 prozent. Salpetersäure (gegenüber der mit 5 prozent. Schwefelsäure) ergeben sich folgende Vorteile:

1. Keine Furfurolbildung während der Hydrolyse. Für diese merkwürdige Abweichung gegenüber dem Verhalten von Schwefelsäure und Salzsäure fehlt einstweilen noch eine Erklärung.

---

[1]) Heuser, Braden u. Kürschner, dies. Journ. [2] **103**, 69 (1921); Heuser u. Brunner, ebenda a. a. O.

2. Stark verringerter Verbrauch an Bariumcarbonat bei der Neutralisation der Säure. Verdünnte Schwefelsäure bedarf hierbei, selbst bei feinster Aufschlämmung des verwandten Bariumcarbonats, einer das stöchiometrische Verhältnis weit überschreitenden Menge; verdünnte Salpetersäure wird glatt ohne Bedarf eines Überschusses an Bariumcarbonat neutralisiert.

3. Bedeutende Zeitersparnis. Das langwierige Filtrieren der großen Mengen des aus Bariumsulfat und Bariumcarbonat bestehenden Schlammes fällt weg; außerdem tritt nach dem Einengen der neutralisierten Lösung sofortige Krystallisation ein. Diese wird durch das mitauskrystallisierende, anorganische Salz begünstigt und ist schon nach 1—2 Stunden zu Ende. Die Extraktion mit Äthylalkohol ergibt dann ein nach Entfernung des Lösungsmittels sofort krystallisierendes Produkt von gut liegendem Schmelzpunkt.

Außer diesen Verbesserungen ist als wichtigster Vorteil zu erwähnen:

4. Erhöhte Ausbeute. Die Salkowskische Methode liefert nach den früheren Angaben von Heuser und Braden und Heuser und Brunner (a. a. O.) höchstens 67—68% Ausbeute, auf Xylan absolut trocken und aschefrei berechnet, während das neue Verfahren Ausbeuten bis zu 85% ergibt.

Es schien weiterhin von Interesse, in Anlehnung an die mehrfach erwähnten früheren Versuche auch hier den Verlauf der Hydrolyse zu studieren und dabei gleichzeitig festzustellen, wie weit bei Verwendung von verdünnter Salpetersäure die präparativen Ausbeuten die durch Reduktion bestimmten Zuckerwerte erreichen bzw. hinter diesen bleiben. Endlich konnte auf diese Weise das Optimum der Hydrolysedauer besser und schneller ermittelt werden.

Zur Bestimmung der Reduktionswerte bedienten wir uns wie früher der Methode von Bertrand.[1]) Wir fanden, daß unter den eingehaltenen Bedingungen auch hier, wie bei der Verwendung von Schwefelsäure oder Salzsäure, die präparativ erzielten Ausbeuten an Xylose erheblich hinter den wirklich

[1]) Bertrand, Bull. soc. chim. **35**, 1285 (1906); vgl. Heuser u. Brunner, a. a. O.

vorhandenen Zuckermengen zurückbleiben. Bei sehr kurzer bzw. sehr langer Kochungsdauer nimmt die Differenz (gemessen an % der Theorie) Werte von 35 bis 45 an, geht jedoch bei 60 Minuten Kochungsdauer auf etwa 23 herab. Andererseits wurde ersichtlich, daß auch eine längere Einwirkung von verdünnter Salpetersäure die gebildete Xylose nur viel langsamer zu zerstören vermag, als dies bei Anwendung von Schwefel- oder Salzsäure der Fall war. Überdies ergab auch bei dem stufenweisen Abbau mit verdünnter Salpetersäure wiederholte Prüfung der Xyloselösung mit Anilinacetatpapier und Phloroglucinsalzsäurelösung, daß dabei kein Furfurol gebildet wird. Auch bei der Destillation einer neutralisierten Lösung (225 Minuten Kochungsdauer) zeigte das Destillat keine deutlich positive Reaktion.

Das Maximum an gebildeter Xylose wurde bei einer Verzuckerungszeit von 60 Minuten ermittelt; durch Reduktion ergaben sich 97,04 % Xylose der Theorie. Diese Zeit stimmt sehr gut mit der für die beste präparative Ausbeute ermittelten überein.

Bemerkenswert ist, daß das Xylan beim Erwärmen mit der 45fachen Menge 3%iger Salpetersäure auf 100° nach 1 bis 2 Minuten vollkommen in Lösung geht. Die Bertrandsche Methode ergibt für diese Einwirkung schon einen Xylosewert von 58,72% der Theorie, d. h. verzuckertes Xylan. Die präparative Aufarbeitung der Lösung lieferte jedoch noch keine Xylose, sondern einen kolloidalen, dextrinartigen, nichtkrystallisierenden Körper, der sich anfangs in Wasser, Alkohol und Aceton, später jedoch nur noch in Wasser löste. Er gehört zweifellos zur Reihe der „Xylodextrine", d. h. Abbauprodukten, die zwischen Xylan und Xylose stehen und vielleicht den Cellulosedextrinen entsprechen. Eine eingehendere Untersuchung der Zwischenprodukte möchten wir uns vorbehalten.

Beschreibung der Versuche.

A. Analysen des angewandten lufttrockenen Xylans.

Das nach der Methode von Salkowski, modifiziert von Heuser und Braden aus Strohzellstoff dargestellte Xylan besaß einen Feuchtigkeitsgehalt von 13,50% und hinterließ

1,56% Asche. Der Xylangehalt der absolut trocken und aschefrei gedachten Substanz betrug 96,86%:

0,2585 g Xylan lieferten 0,2549 g Furfurolphloroglucid
= 82,11% Xylan.
0,2699 g Xylan lieferten 0,2664 g Furfurolphloroglucid
= 82,40% Xylan.

Xylangehalt im Mittel: 82,26% = 96,86% auf absolut trocken und aschefrei gedachte Substanz.

B. Gewinnung von Xylose aus Xylan durch Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,0175 (3prozent.).

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die in untenstehender Tabelle angeführten Versuche jeweils unter vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt; nur die Kochungsdauer wurde von Fall zu Fall geändert. Als solche galt die Zeit vom Augenblick des beginnenden Siedens bis zum Entfernen des Kochkolbens von der Wärmequelle. Wir verfuhren wie folgt:

Je 10 g Xylan wurden in einem 1 Liter-Rundkolben mit 450 g Salpetersäure (1,0175) versetzt und unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die Erhitzung geschah am zweckmäßigsten in einem Baboblech mit unterlegtem Drahtnetz. Die entstandene Lösung war vollkommen klar und enthielt nur einen geringen Bodensatz, der vom Aschengehalt des Xylans herrührte. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, von hierbei auftretenden Verunreinigungen durch Filtrieren befreit und dann in einer Porzellanschale auf einem 80—90° warmen Wasserbade eingeengt. Hierbei schied sich bald grobkörniges Bariumnitrat ab; von Zeit zu Zeit wurde hiervon abfiltriert und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit fügten wir zur Hauptlösung. War das Volumen der noch vorhandenen Flüssigkeit auf etwa 50 ccm gesunken, so beließen wir das Bariumnitrat in der Lösung. Sobald sie schwach viscos geworden war, wurde sie zur Krystallisation gestellt. Durch Reiben mit einem Glasstab ließ sich die hierzu notwendige Zeit erheblich abkürzen. Die erhärtete Masse wurde nun fein pulverisiert, mit 100 ccm Äthylalkohol verrieben, mit weiteren 300 ccm Alkohol in einen Rundkolben

gespült und dann bei Rückflußkühlung 3 Stunden lang ausgekocht. Öfteres Umschütteln verhinderte ein Anbacken des Schlammes am Gefäßboden. Aus der filtrierten, alkoholischen Lösung wurde der Alkohol dann bis auf etwa 50 ccm auf dem Wasserbade abdestilliert; die eingeengte Lösung wurde weiter in eine Krystallisierschale gegossen und mit einer geringen Alkoholmenge vereinigt, die heiß zum Ausspülen des Kolbens verwendet worden war. Beim Erkalten begann, durch gelindes Reiben an der Gefäßwand begünstigt[1]), die Krystallisation sofort und war nach 10—15 Minuten vollkommen beendet. Das durch Abnutschen und Auswaschen mit wenig kaltem Alkohol erhaltene weiße Krystallpulver wurde 2 Stunden lang bei 80° getrocknet und dann gewogen.

Daß es sich hier nur um l-Xylose handelt, ergibt zunächst schon der Schmelzpunkt des noch nicht weiter umkrystallisierten Präparates (siehe die Tabelle). Nach dem Umkrystallisieren ergab sich der Schmelzpunkt zu 146,5°, der also gut mit dem von A. Hilger und S. Rothenfusser[2]) angegebenen übereinstimmt. (Schmelzpunkt von l-Xylose nach der früheren Literatur schwankend von 135—153°.[3]) Die Bestimmung des Reduktionswertes dieses umkrystallisierten Produktes ergab 100,40% Xylose.

Laufende Nr.	Kochungsdauer in Min.	Angew. Menge HNO_3 (1,0175) in g	Angew. Menge Rohxylan in g	Zeit der Kryst. des Rohsirups in Stunden	Ausbeute an l-Xylose in g	Schmp. des Extraktionsproduktes	Ausbeute auf Xylan trocken und aschefrei ber. %	Ausbeute auf 96,86% Reinxylan, ber. % d. Theorie
1	5	450	10	8	3,55	141°	41,87	38,02
2	19	„	„	6	5,40	139	63,60	57,77
3	38	„	„	4	6,21	142,5	68,31	62,05
4	60	„	„	1½	6,95	140	84,49	74,35
5	75	„	„	2	6,50	143—144	76,57	69,54
6	112	„	„	4	6,10	145	71,85	65,26
7	225	„	„	6	5,15	141	60,67	55,09

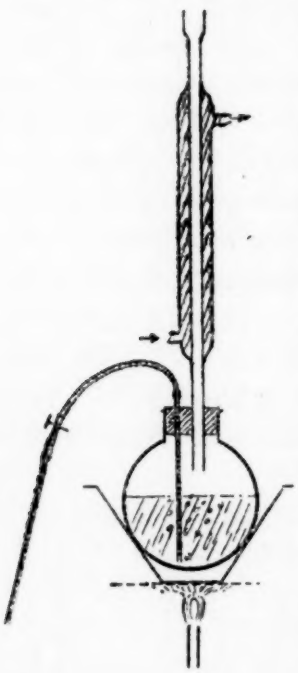
[1]) Auch durch Impfen mit einem Xylosekrystall tritt sehr bald Krystallisation ein.

[2]) 146—148°. Ber. 35, 4444 (1902).

[3]) Vgl. auch hierzu die Tabelle am Schluß der Veröffentlichung.

C. Bestimmung der Xylose nach Bertrand.[1])

20 g Rohxylan wurden mit 900 g Salpetersäure (1,0175) in derselben Apparatur, wie früher angegeben, zur Reaktion gebracht. Wir verwandten lediglich einen etwas größeren Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen. Durch die zweite Öffnung führten wir ein feines Heberrohr ein, das mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen war (siehe die Abbildung). Wir verfuhren dann folgendermaßen: Die Flüssigkeit wurde wie vorher zum Sieden gebracht. War der zur Entnahme gewünschte Zeitpunkt herangekommen, so setzten wir durch Öffnen des Quetschhahns den vorher gefüllten Heber in Tätigkeit. Die ersten 5 ccm wurden jeweils verworfen (Volumen des Hebers = 2 ccm). Dann wurden bei fortwährendem Sieden etwa 30 ccm in ein kleines Becherglas mit Marke abgelassen. Aus der abgekühlten Lösung pipettierten wir 25 ccm heraus, setzten etwas Methylorange zu und neutralisierten mit n/5-Natronlauge.[2]) Die erhaltene neutrale Xyloselösung wurde dann in einen 100 ccm Maßkolben gespült und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Zur Xylosebestimmung entnahmen wir je 10 ccm der so erhaltenen Lösung und verfuhren dann in bekannter Weise unter Zusatz von weiteren 10 ccm destilliertem Wasser, um mit der von Bertrand verlangten Flüssigkeitsmenge zu arbeiten.



Eine Bestimmung von reiner l-Xylose, die wir unter Zusatz von so viel Natriumnitratlösung ausführten; wie sie bei unserer Versuchsreihe jedesmal zugegen war, ergab dieselben Werte wie l-Xylose selbst:

---

[1]) Vgl. Heuser u. Brunner, a. a. O.

[2]) Die Neutralisation mit Bariumkarbonat führt, wie wir fanden, zu ganz falschen Reduktionswerten.

0,4861 g reine l-Xylose (Schmp. 146,5°) wurden in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst. Mit je 10 ccm wurde dann nach Bertrand verfahren:

a) Verbrauchte 14,40 ccm n/10-$KMnO_4$ (f = 1,0166), entsprechend 93,18 mg Cu und 48,84 mg Xylose = 100,47 %.

b) Verbrauchte 14,38 ccm n/10-$KMnO_4$ (f = 1,0166), entsprechend 93,06 mg Cu und 48,77 mg Xylose = 100,33 %.

Bei jeder Bestimmung während des Versuches waren 0,146 g Natriumnitrat zugegen. 1,46 g Natriumnitrat wurden in 100 ccm Wasser gelöst; zum Blindversuch fügten wir nun je 10 ccm dieser Natriumnitratlösung zu 10 ccm der oben beschriebenen Xyloselösung und wiederholten dann die Bestimmung in üblicher Weise:

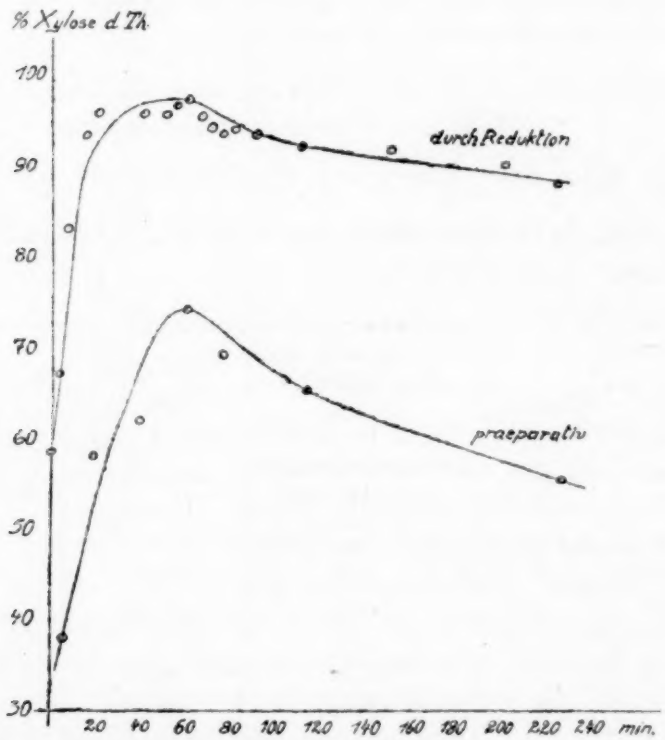
a) verbrauchten 14,35 ccm = 92,86 mg Cu = 48,67 mg Xylose.
b) „ 14,40 ccm = 93,18 mg Cu = 48,84 mg „

Im Mittel aus 100,13 % und 100,47 % = 100,30 %.

Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Hydrolyse des Xylans:

Laufende Nr.	Zeit der Entnahme	Minuten vom Beginn	Verbrauchte ccm n/10-$KMnO_4$-Lösung (f = 1,0166), 2,5 ccm Entnahme entsprechend, im Mittel	Wiedergef. Xylan %; auch % Xylose der Theorie	% Xylose der Theorie, präparativ bestimmt
1	8^{26}	0	9,22	58,72	
2	8^{29}	3	10,59	67,44	
					5 Min.
3	8^{33}	7	12,93	83,37	38,02
4	8^{41}	15	14,26	93,10	
					19 Min.
5	8^{46}	20	14,74	96,26	57,77
					38 Min.
6	9^{06}	40	14,73	96,19	62,05
7	9^{16}	50	14,71	96,06	
8	9^{21}	55	14,82	96,77	
9	9^{26}	60	14,86	97,04	74,35
10	9^{31}	65	14,60	95,35	
11	9^{36}	70	14,45	94,37	
12	9^{41}	75	14,35	93,71	69,54

Laufende Nr.	Zeit der Entnahme	Minuten vom Beginn	Verbrauchte ccm n/10-$KMnO_4$-Lösung (f = 1,0166), 2,5 ccm Entnahme entsprechend, im Mittel	Wiedergef. Xylan %; auch % Xylose der Theorie	% Xylose der Theorie, präparativ bestimmt
13	9^{46}	80	14,40	94,04	
14	9^{56}	90	14,35	93,71	
15	10^{16}	110	14,15	92,41	65,26
16	10^{56}	150	14,10	92,08	
17	11^{46}	200	13,85	90,45	
18	12^{11}	225	13,57	88,62	55,09



Verlauf der Verzuckerung des Xylans mit 3 prozent. Salpetersäure.

Die graphische Darstellung veranschaulicht in bester Weise, wie die präparativen Ausbeuten unter den wirklich vorhandenen Xylosemengen zurückbleiben; bemerkenswert ist, wie oben erwähnt, der schnelle Anstieg der Kurven, der auf raschen Angriff durch die Salpetersäure schließen läßt, und ihr langsamer Abfall, der die Beständigkeit des gebildeten

Zuckers gegenüber dem Hydrolysierungsmittel deutlich macht. Das Herausfallen vieler Punkte außerhalb der mutmaßlichen wirklichen Kurven ist teils als innerhalb der Fehlergrenzen liegend, teils durch die bekannte Empfindlichkeit der Methode Bertrands zu entschuldigen.

Zusammenstellung.

Verfasser	Literaturangabe	Ausgangsmaterial	Hydrolysierungsmittel	Zeit	Erreichte Ausbeute, auf Xylan berechnet	Schmelzpunkt
Wheeler u. Tollens	Ann. Chem. **254**, 308 Ber. **22**, 1046 (1889)	Holzgummi	5 prozent. Schwefelsäure	11—12 Stunden	etwa 27 %	144 bis 145°
Schulze u. Tollens	Ann. Chem. **271**, 40, 44.	Weizenstroh mit 25–27% Gehalt an Pentosan	2 prozent. Schwefelsäure	6 Stunden	etwa 20 %	—
Heuser u. Braden	Dies. Journ. [2] **103**, 69 (1921)	Xylan	5 prozent. Schwefelsäure nach Salkowski	70 Minuten	68,29 %	142,5°
Heuser u. Brunner	ebenda, a. a. O.	„	„	„	67,06 %	143,2°
Heuser u. Jayme	„	„	3 prozent. Salpetersäure	60 Minuten	84,49 %	146,5°

Über Cyanurphosphinimine und über pyrogene Spaltungsversuche an Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure.[1])

Von

W. Kesting.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 4. November 1922.)

Über Cyanurphosphinimine.

Nach Staudinger und Meyer[2]) reagieren Phenylazid und Triphenylphosphin in absolut ätherischer Lösung im Sinne folgender Gleichung miteinander:

$$C_6H_5.N_3 + P(C_6H_5)_3 \longrightarrow C_6H_5.N{=}N{-}N{=}P(C_6H_5)_3$$
$$\longrightarrow C_6H_5.N{=}P(C_6H_5)_3 + N_2.$$

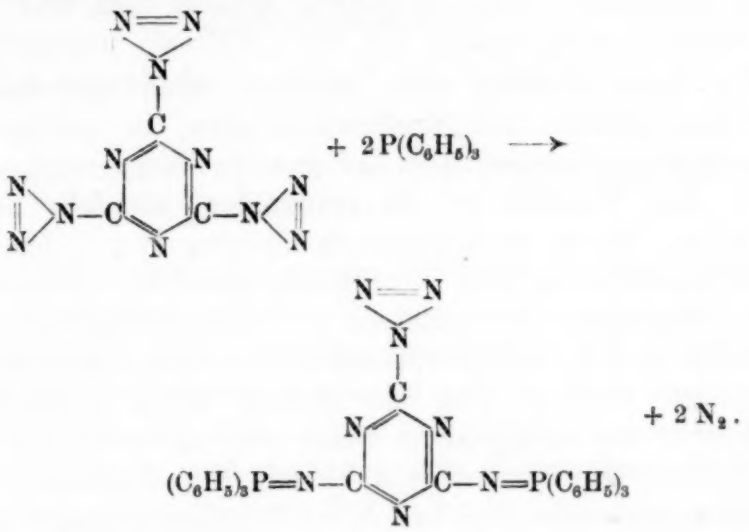
Das Zwischenprodukt, ein sogenanntes Phosphazid, ist nicht zu fassen; es spaltet spontan Stickstoff ab und geht in das Endprodukt Triphenylphosphinphenylimin über, das in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird. Im folgenden wurde die Anwendung dieser Staudinger-Meyerschen Reaktion auf das von Ott und Ohse[3]) im hiesigen Institut zuerst dargestellte Cyanurtriazid studiert.

Die ausgeführten Versuche zeigten, daß Cyanurtriazid und Triphenylphosphin in verschiedenen neutralen Lösungsmitteln sehr glatt und quantitativ bereits in der Kälte in Reaktion treten, und zwar so, daß, solange die Temperatur von 150° nicht überschritten wird, nur zwei Azidgruppen des Triazids durch Phosphinimingruppen

$$-N{=}P.(C_6H_5)_3$$

[1]) In erweiterter Ausführung als Diss. erschienen Münster 1921.
[2]) Helvetica chimica acta 1919, 635.
[3]) Ber. 54, 179 (1921).

ersetzt werden. Es entsteht unter Stickstoffabspaltung Cyanur-di-triphenyl-phosphinimin-monoazid:



Das nach Staudinger zuerst sich bildende Anlagerungsprodukt, in diesem Falle also ein Cyanur-monoazid-diphosphazid kann auch hier, wie vorauszusehen war, nicht isoliert werden. Sein Auftreten macht sich aber recht deutlich bemerkbar. Das farblose Reaktionsgemisch färbt sich zu Beginn der Reaktion bald intensiv grün. Im weiteren Verlauf verschwindet die Farbe wieder mit zunehmender Stickstoffentwicklung. Diese intermediär auftretende Färbung ist wohl mit viel Wahrscheinlichkeit dem sich bildenden Phosphazid zuzuschreiben.

Cyanur-di-triphenyl-phosphinimin-monoazid ist ein rein weißes Krystallpulver. Sonderbarerweise hat es überhaupt keine explosiven Eigenschaften, obwohl nach seiner Entstehung noch eine Azidgruppe in dem Molekül vorhanden sein muß. Es verbrennt lebhaft, aber durchaus ruhig, ohne zu verpuffen, auch durch Schlag kann es nicht zur Explosion gebracht werden. Man muß sich dies Verhalten wohl damit erklären, daß das Molekül eine beträchtliche Größe hat. Die große Anhäufung von Atomgruppen im Molekül mag gewissermaßen als Ballast wirken, der die explosiven Eigenschaften völlig herabmindert.

Schmilzt man Cyanur-di-triphenyl-phosphinimin-monoazid und Triphenylphosphin bei 170—180° zusammen, so tritt auch

die dritte Azidgruppe in Reaktion. Es bildet sich unter Stickstoffentwicklung Cyanur-tri-triphenyl-phosphinimin:

$$C_3N_3[N:P(C_6H_5)_3]_3 .$$

Man kann letzteres auch erhalten, wenn man das Cyanurdiphosphinimin mit Triphenylphosphin in genügend hochsiedenden Lösungsmitteln auf dieselbe Temperatur erhitzt.

Das Produkt ist ein grauweißes, ebenfalls beständiges Pulver. Es ist im allgemeinen löslicher in verschiedenen Lösungsmitteln als das Disubstitutionsprodukt. Ferner neigt es im Gegensatz zu letzterem zu Anlagerungsreaktionen. So bildet es z. B. mit Benzoesäureäthylester ein Additionsprodukt, an ein Molekül wird ein Molekül Ester angelagert. Ein gleiches Additionsprodukt bildet sich wahrscheinlich auch mit Alkohol. Das Cyanurdiphosphinimin kann hingegen aus heißem Benzoesäureester und aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Cyanur-tri-triphenyl-phosphinimin reagiert nicht mit Kohlendioxyd. In Analogie mit Staudingerschen Resultaten wäre Anlagerung und Spaltung in Cyanurtriisocyanat und Triphenylphosphinoxyd oder doch wenigstens teilweiser Ersatz der Phosphinimingruppen durch Isocyanatgruppen zu erwarten. Bei einem Versuch wurde gut getrocknete, einem Kippapparat entnommene Kohlensäure 2 Stunden lang bei 240—250° durch das geschmolzene Cyanurphosphinimin geleitet. Eine Reaktion trat nicht ein.

Mit Schwefelkohlenstoff reagiert das Produkt, wenn man es hoch und genügend lange damit im Bombenrohr erhitzt. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches unter gleichzeitiger Variation der Temperatur und der Dauer des Erhitzens wurden Körper von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Die Reaktion verläuft offenbar kompliziert, indem das zuerst auftretende Reaktionsprodukt, wahrscheinlich ein Cyanurtriphosphinimin, in dem zwei Phosphinimingruppen durch Senfölgruppen ersetzt sind, mit noch unzersetztem Cyanurtriphosphinimin in weitere Reaktion tritt, und das hierbei entstehende Produkt bei Temperaturerhöhung und längerem Erhitzen nochmal mit CS_2 in Reaktion treten kann. Die Stickstoffbestimmungen der erhaltenen Produkte und qualitative Untersuchungen auf Schwefel deuten auf einen derartigen Verlauf der Reaktion

hin. Gesamtanalysen waren wegen der geringen Mengen der zur Verfügung stehenden Substanz leider nicht möglich. Die Produkte sind gelb gefärbt, schmelzen unter Zersetzung bei hoher Temperatur oberhalb 250° und sind so gut wie unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Darstellung von Cyanur-di-triphenyl-phosphinimin-monoazid.

7,5 g Triphenylphosphin werden in 40 ccm absolutem Äther im Erlenmeyerkolben gelöst. Zu der Lösung gibt man in kleinen Portionen unter gelindem Umschütteln 2,7 g Cyanurtriazid, gelöst in 100 ccm absolutem Äther. Das Einsetzen der Reaktion gibt sich nach kurzer Zeit durch intensive Grünfärbung der Lösung und darauffolgende Stickstoffentwicklung zu erkennen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weißes Krystallpulver an den Glaswänden ab. Nach Beendigung der Reaktion erwärmt man das Gemisch kurze Zeit am Rückflußkühler und filtriert nach dem Erkalten das Krystallpulver ab. Hat man reines Ausgangsmaterial verwandt, so ist das Reaktionsprodukt nach gutem Auswaschen mit Äther analysenrein. Zweckmäßig ist es, bei der Reaktion einen kleinen Überschuß von Triphenylphosphin anzuwenden, um sicher zu sein, daß das stark explosive Cyanurtriazid völlig umgesetzt ist. Das überschüssig angewandte Triphenylphosphin kann man aus dem Äther durch Einengen rein wieder gewinnen. Die Ausbeute an Diphosphiniminmonoazid ist annähernd die theoretische. Das Produkt, ein sehr leichtes Pulver ohne Geruch, schmilzt bei 243° unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt wird durch geringe Verunreinigungen stark herabgedrückt. In Äther ist es völlig unlöslich, in heißem Alkohol löst es sich schwer, etwas leichter in Aceton und Benzol.

An Stelle von Äther läßt sich mit gleichem Erfolge Xylol, das mit Natrium vorher gut getrocknet ist, als Lösungsmittel für die Reaktion verwenden. Bei einem mit Xylol angestellten Versuch wurde der freiwerdende Stickstoff zur quantitativen Bestimmung im Azotometer über Kalilauge aufgefangen.

0,2035 g Cyanurtriazid und 1,65 g Triphenylphosphin entwickelten bei 18° und 757 mm Druck 45 ccm Stickstoff, statt 47,8 ccm theoretisch.

Elementaranalyse:

0,1099 g gaben 0,2782 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.
0,1465 g „ 20,9 ccm trockenen Stickstoff bei 22° und 760 mm.
0,1133 g „ 0,0359 g Magnesiumpyrophosphat.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,61	69,06 %
H	4,50	4,74 „
N	16,66	16,51 „
P	9,22	8,82 „ .

Darstellung von Cyanurtri-triphenyl-phosphinimin.

3 g Cyanur-di-triphenyl-phosphinimin-monoazid werden mit 2 g (statt theoretisch 1,17 g) fein gepulvertem Triphenylphosphin innig gemischt und das Gemisch in einem Porzellantiegel in einem auf 180° erhitzten Ölbade geschmolzen. Das Gemisch schmilzt unter lebhafter Stickstoffentwicklung, wird schließlich wieder fest und bildet dann eine schwach braun gefärbte Masse. Diese wird mit Äther mehrere Male gut verrieben und mit Äther ausgewaschen. Sie stellt dann ein grauweißes Pulver dar. Die Anwendung eines Überschusses von Triphenylphosphin ist nötig, um sicher zu sein, daß die Überführung in das Trisubstitutionsprodukt vollständig wird. Im anderen Falle gelingt es kaum, das Cyanurtriphosphinimin von etwa noch vorhandenem Diphosphinimin völlig zu trennen. Bei reinem Ausgangsmaterial ist das mit Äther gereinigte Präparat analysenrein. Die Ausbeute ist auch hier annähernd die theoretische. Das Produkt ist wie das Disubstitutionsprodukt in Äther völlig unlöslich. Es löst sich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Xylol. Am besten krystallisiert es aus letzterem in weißen Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisiert das gelöste Produkt auch nach starkem Einengen nicht wieder aus. Schmelzpunkt: 239° scharf, ohne Zersetzung.

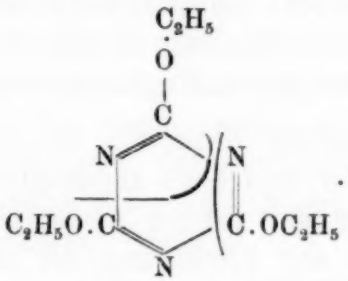
Elementaranalyse:

0,1093 g gaben 0,3018 g CO_2 und 0,0485 g H_2O.
0,1132 g „ 8,58 ccm trockenen Stickstoff bei 16° und 769 mm.
0,1480 g „ 0,0556 g Magnesiumpyrophosphat.

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,46	75,33 %
H	5,00	4,97 „
N	9,27	9,06 „
P	11,27	10,46 „ .

Pyrogene Spaltungsversuche an Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure.

Versuche zur pyrogenen Spaltung von Äthyl- und Methylester der normalen Cyanursäure wurden in der Weise ausgeführt, daß die Dämpfe der Ester im Hochvakuum einer Töplerluftpumpe langsam an einer zur hellen Rotglut erhitzten Platinspirale vorbeigeleitet wurden. Die Versuche waren deshalb von besonderem Interesse, weil eine Entpolymerisation der n-Cyanursäureester in die bisher mit Sicherheit noch nicht bekannten normalen Cyansäureester erwartet werden konnte.[1])



Beim Arbeiten unter gleichen Bedingungen gelang z. B. Ott[2]) die glatte Entpolymerisation von Hexacyan zu Dicyan. Da beim Sieden unter gewöhnlichem Druck die normalen Cyanursäureester sich leicht in die isomeren Isocyanursäureester umlagern, so war das Arbeiten im Hochvakuum geboten.

Die mit Äthylester der normalen Cyanursäure ausgeführten Versuche zeigten, daß unter den genannten Bedingungen eine Spaltung erfolgt, jedoch nicht in der erwarteten Richtung, sondern sonderbarerweise so, daß aus einem Molekül normalem Cyanursäureester je drei Moleküle Cyansäure und Äthylen gebildet werden.

Die Spaltung des normalen Cyanursäuremethylesters unter den genannten Versuchsbedingungen geht schwieriger vonstatten. Bei Verwendung der Apparatur, die zur Spaltung des Äthylesters verwandt wurde, wurde keine nennenswerte Spaltung erreicht, fast der gesamte Ester sublimierte unzersetzt über

[1]) Vgl. die Arbeiten von Cloez (Ann. Chem. **102**, 355) und von Nef (Ann. Chem. **287**, 310), ferner von Hofmann und Olshausen [Ber. **3**, 271 (1870)].

[2]) Ber. **52**, 663 (1919).

die stark glühende Platinspirale hinweg. Herr Dr. K. Schmidt wiederholte den Versuch mit einer verbesserten Apparatur. Die Verbesserung bestand in einer wesentlichen Verlängerung der Platinspirale, von 30 cm auf 2 m Länge, und einer für die intensive Berührung des sublimierenden Esters mit derselben günstigeren Anordnung. Mit dieser Apparatur[1]) gelang eine teilweise Entpolymerisation. Jedoch wurde auch hier nicht der erwartete normale Ester erhalten, sondern es entstand Isocyansäuremethylester. Der Verlauf der beiden Spaltungsreaktionen kann wohl als ein guter Hinweis auf die geringe Beständigkeit der normalen Cyansäureester angesehen werden.

Pyrogene Spaltung von Estern der normalen Cyanursäure im Hochvakuum.

Als Destillierkolben dient ein 50 ccm-Rundkolben mit langem weitem Halse und hoch angesetztem Ansatzrohr. An die Kolbenkugel ist ein zweites Ansatzrohr schräg aufwärts angeschmolzen, das zur Einführung der Siedecapillare dient. In den Hals des Kolbens wird mittels dicht schließenden Gummistopfens eine Platinspirale von etwa 30 cm Länge befestigt, der Platindraht unter Zwischenschaltung eines Regulierwiderstandes in die elektrische Lichtleitung eingeschaltet. An das Ansatzrohr werden mehrere Vorlagen hintereinander in Form von Reagenzgläsern mit Ansatz geschaltet, von denen das letzte mit der Hochvakuumpumpe verbunden wird. Durch das Hintereinanderschalten mehrerer Vorlagen hat man die Möglichkeit, die erhaltenen Spaltprodukte fraktioniert destillieren zu können, ohne vorher das Vakuum zu unterbrechen.

Versuch mit normalem Cyanursäuretriäthylester: 4 g Ester vom Schmp. 29° wurden im Hochvakuum an der durch Stromregulierung auf helle Rotglut gehaltenen Platinspirale im Verlauf von 8 Stunden vorbeidestilliert. Der Ester siedet im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 110—120°. Die erste Vorlage blieb ungekühlt, die beiden folgenden wurden mit einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther gekühlt.

---

[1]) Eine Abbildung der Apparatur, die in gleicher Form von Ott und Schmidt zur Darstellung von Kohlensuboxyd verwandt wurde, findet sich Ber. 55, 2130 (1922).

Das starke Nachlassen des Vakuums bei der Destillation zeigte an, daß nicht alle Spaltungsprodukte durch die Kältemischung kondensiert wurden. Nach Beendigung des Versuches fand sich in der ersten Vorlage etwa $^1/_2$ g unzersetzt destillierter Ester. In der ersten gekühlten Vorlage fand sich als Reaktionsprodukt eine Flüssigkeit von intensiv stechendem Geruch, die sich spontan unter starker Wärmeentwicklung in eine weiße feste Substanz verwandelte, als sie kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stand. Dieses Verhalten gab den ersten Hinweis, daß in dem erhaltenen Körper Cyansäure vorliege, da letztere bekanntlich dadurch ausgezeichnet ist, daß sie sich bei gewöhnlichem Druck über 0° spontan unter Aufsieden zu Cyamelid polymerisiert.

Die sichere Identifizierung des erhaltenen Spaltproduktes als Cyansäure gelang bei einem zweiten Versuch durch Überführung in den Methylester der Ureidoameisensäure (Allophansäuremethylester), der sich leicht bildet, wenn man Cyansäure in Methylalkohol einleitet.

0,1285 g gaben 0,1459 g CO_2 und 0,0609 g H_2O.
0,1099 g „ 22,2 ccm N bei 14° und 745 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	30,49	30,97 %
H	5,12	5,30 „
N	23,73	23,55 „ .

Als Schmelzpunkt findet sich in der Literatur für den Allophansäuremethylester angegeben 208° unter Zersetzung.[1]) Ich fand ihn bei 214° scharf.

Um das durch feste Kohlensäure–Äthermischung nicht zu fassende zweite pyrogene Spaltungsprodukt des normalen Cyanursäureäthylesters zu kondensieren, war das Kühlen der Vorlage mit flüssiger Luft nötig. 7,6 g Ester wurden im Verlauf von 6 Stunden in der bereits angegebenen Weise destilliert. In der ersten mit flüssiger Luft gefüllten Vorlage waren sämtliche Spaltungsprodukte kondensiert. Diese wurden der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, indem die flüssige Luft durch ein Gemisch von flüssiger Luft und Alkohol (−110°) ersetzt wurde. Es destillierte eine Fraktion ab, die

[1]) Beilstein I, 1305.

durch flüssige Luft wieder in einer weiteren Vorlage verdichtet wurde. Dieser bei gewöhnlichem Druck weit unter 0° siedende Anteil wurde als Äthylen identifiziert. Das Gas brannte mit leuchtender Flamme und entfärbte Bromlösung. Sein Schmelz- und Siedepunkt stimmten ungefähr mit dem in der Literatur angegebenen für Äthylen überein (vgl. unten).

Es konnten bei diesen Versuchen zugleich der Schmelzpunkt und der Siedepunkt der Cyansäure im absoluten Vakuum festgestellt werden, für die sich Angaben in der Literatur noch nicht finden. Diese Daten wurden festgestellt sowohl an der durch pyrogene Spaltung des normalen Cyanursäureäthylesters erhaltenen Cyansäure, als auch an einer Cyansäure, die zum Vergleich hergestellt wurde durch trockene Destillation von Cyanursäure und Kondensation der Dämpfe durch flüssige Luft.

Cyansäure (Spaltungsprodukt des Versuches)	$Kp._0$	− 71/− 61°	Fp.	−104/−107°
Cyansäure (Destillationsprodukt von Cyanursäure) .	$Kp._0$	− 64°	Fp.	− 79/− 81°
Äthylen	$Kp._{745}$	−104/−106°	Fp.	−165°
Äthylen (Literaturangabe[1]) .	$Kp._{757}$	−102,7°	Fp.	−169°

Der Schmelzpunkt der Cyansäure, die als Spaltungsprodukt des normalen Cyanursäureäthylesters erhalten wurde, liegt wesentlich tiefer als der Schmelzpunkt der Cyansäure, die aus Cyanursäure durch trockene Destillation erhalten wurde, auch ist der Siedepunkt der ersteren weniger konstant als der der letzteren. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß die aus den pyrogenen Spaltungsversuchen gewonnene Cyansäure noch ein Nebenprodukt enthielt. Da reiner normaler Cyanursäureäthylester zu den Versuchen verwandt wurde, so muß das Auftreten des Nebenproduktes entweder damit erklärt werden, daß bei der pyrogenen Spaltung in Cyansäure und Äthylen in geringem Grade noch eine Spaltung oder Umbildung in einer andern Richtung erfolgt, oder aber, daß geringe Mengen des vermutlich bei der Spaltung intermediär auftretenden normalen Cyansäureäthylesters die Aufspaltung in Cyansäure und Äthylen nicht erleiden. Das Nebenprodukt muß ungefähr den gleichen Siedepunkt haben wie Cyansäure, denn durch mehrmaliges Destillieren wurde das Reaktionsgemisch nicht von ihm befreit.

[1]) Ladenburg, Ber. 32, 49 (1899).

Über β-Naphtochinon-β-diazid,

nebst einem Anhang

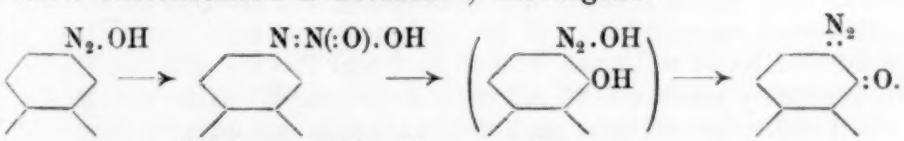
über Böhmers β-Dibromchinondiazide.

Von

E. Bamberger, O. Böcking und **E. Kraus.**

(Eingegangen am 9. November 1922.)

Diese und die nachfolgend mitgeteilte Untersuchung stehen in engem Zusammenhang mit derjenigen[1]) über α- und β-Naphtylnitramin bzw. α- und β-Diazonaphtalinsäure. Bei der Oxydation von α- bzw. β-Naphtyldiazotat mit Ferricyankalium bilden sich[1]) α- bzw. β-Diazonaphtalinsäure und zugleich β-Naphtochinon-α-diazid bzw. β-Naphtochinon-β-diazid, letzteres unter den S. 257 angegebenen Bedingungen in weitaus überwiegender Menge. Die Formelbeziehungen zwischen β-Diazonaphtalinsäure $C_{10}H_8N_2O_2$ und β-Naphtochinon-β-diazid $C_{10}H_6 \cdot N_2O$ sind sehr einfach: beide Verbindungen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um die Elemente des Wassers. Es war von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß das Azid bei dem Oxydationsvorgang durch Anhydrisierung aus der zunächst entstehenden Diazosäure[1]) hervorgeht:

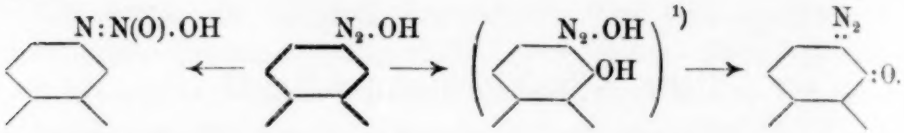


β-Diazonaphtalinsäure — 2-Diazo-1-naphtol

Zur Prüfung dieser Hypothese ausgeführte Versuche[1]) haben indes der Erwartung nicht entsprochen. Daher ist anzunehmen, daß β-Diazonaphtalinsäure und β-Naphtochinon-β-diazid, falls erstere sich in werdendem Zustand nicht anders

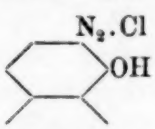
[1]) E. Bamberger, „Über α-Naphtylnitramin und seine Umlagerungen" Ber. **55**, 3384 (1922). Vorläufige Mitt. Ber. **27**, 679 (1894); vgl. auch Ber. **30**, 1262 (1897).

verhält als im fertigen, nicht aus-, sonden nebeneinander entstehen:



Das Ergebnis der Untersuchung über β-Diazonaphtalinsäure ist — wenn auch nur in gedrängtester Form — schon vor längerer Zeit[2]) mitgeteilt; dasjenige über β-Naphtochinon-β-diazid bildet den Gegenstand der folgenden Zeilen.

Daß es zur Klasse der Chinondiazide gehört, ergibt sich daraus, daß es — übrigens in quantitativ höchst unbefriedigender Weise — auch durch Diazotierung von 2-Amino-1-naphtol erhalten wird, vor allem aber aus der Gesamtheit seiner Eigenschaften. Chlorwasserstoffgas verwandelt es in ein Chlorid $C_{10}H_7.N_2.OCl$, das schon im Kaliexsiccator Salzsäure verliert, durch Wasser in seine Bestandteile zerlegt wird und daher wohl als das Diazoniumchlorid des 1-Oxy-2-Aminonaphtalins



angesprochen werden darf. Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren das Diazid zu 2-Amino-1-naphtol (und α-Naphtol):

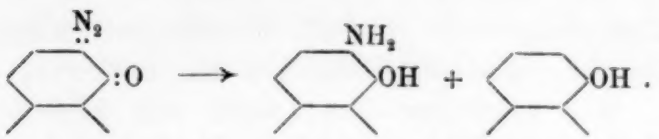
---

[1]) **Korrekturnachtrag:** Aus einem mir inzwischen übersandten Abdruck [Rend. Acc. Lincei XXXI, serie 5a, 1° sem., fasc. 8° (1922)] ersehe ich, daß A. Angeli der Behauptung von Hantzsch mit Entschiedenheit entgegentritt, daß die Isomerie der n- und i-Diazohydroxyde räumlicher Natur sei; seine Gründe sind zum Teil die gleichen, die ich H. gegenüber schon vor 27 Jahren geltend gemacht habe [Ber. **29**, 449, 1383 (1896); vgl. übrigens auch **28**, 244 (1895), wo ich, wie jetzt auch Angeli, darauf hinwies, daß — selbst wenn die Raumisomerie der Diazosulfonate erwiesen werden sollte — daraus keineswegs auf die der Diazohydroxyde geschlossen werden müsse]. Angeli formuliert letztere in seiner oben zitierten Abhandlung als

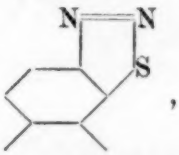
$$\mathrm{Ar.\underset{\cdot\cdot}{N}{=}NH\ (n)} \quad \text{und} \quad \mathrm{Ar.N{=}N.OH\ (i).}$$
$$\mathrm{\underset{\cdot\cdot}{O}}$$

Im Gegensatz zu Angeli und zu mir scheinen manche deutsche Chemiker zu glauben, daß die Raumisomerie der Diazohydroxyde durch Hantzsch bewiesen sei.

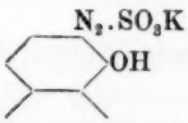
[2]) Ber. **30**, 1262 (1897).



Phosphorpentasulfid ersetzt das Sauerstoff- durch ein Schwefelatom und verwandelt das Diazid in Jacobsons Naphtalendiazosulfid

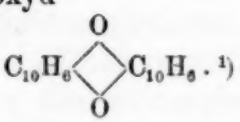


während Kaliumsulfit es in 1-Oxynaphtyl-2-diazosulfonsaures Kalium

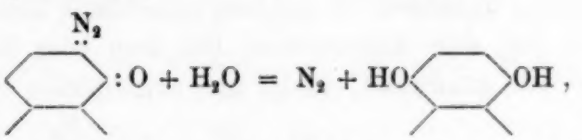


überführt, das seinerseits zu 2-Amino-1-naphtol reduzierbar ist.

Siedendes Xylol zerlegt β-Naphtochinon-β-diazid in Stickstoff und Bis-Naphtalenoxyd



Eigentümlich wirkt (wäßrig verdünnte) Schwefelsäure auf das Azid; man erhält nicht, wie zu erwarten, 1,2-, sondern 1,4-Naphtohydrochinon:



was uns eine Beobachtung von Bamberger und Kitschelt[2]) in Erinnerung bringt, derzufolge ac. Tetrahydro-β-naphtylamin bei der Oxydation ein Gemisch von α-Naphtochinon und α-Naphtol liefert.

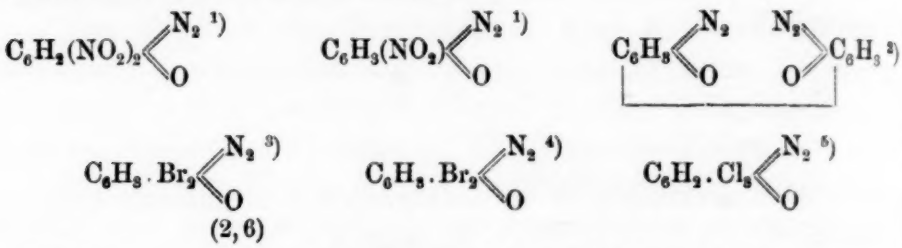
Wie andere Chinondiazide wird auch β-Naphtochinon-β-diazid durch Naphtole usw. gefärbt, indes auffallend langsam und schwach, besonders wenn die Lösungen stark verdünnt sind[3]); alkalische R-Salzlösung wurde selbst nach 1—2 stün-

[1]) Vgl. die folgende Mitteilung.

[2]) Ber. 23, 880 (1890).

[3]) Einfluß der Menge und Konzentration der Lauge auf „Kupplungen“ vgl. Bamberger, Ber. 28, 833, 834 (1895). Die Fähigkeit der

diger Einwirkung nicht wesentlich verändert, während allerdings Resorcin fast augenblicklich ein intensives Rotviolett erzeugt. Wir verglichen das Diazid mit folgenden, schon länger bekannten Chinondiaziden in Bezug auf das Verhalten gegen alkalische Phenollösungen:



und fanden, daß diese Verbindungen den (latenten) „Diazoniumcharakter" viel ausgesprochener zeigen als β-Naphtochinon-β-diazid. Das gilt auch für das Verhalten gegen kochenden Alkohol bei Gegenwart von Pottasche — Versuchsbedingungen, unter welchen die unter 1—6 aufgeführten Stoffe ihre Stickstoffatome erheblich leichter entbinden als β-Naphtochinon-β-diazid. Ein bemerkenswerter Unterschied zeigt sich ferner gegenüber einer eisessigsauren, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung von α-Naphtylamin, durch welche die genannten Chinondiazide fast momentan kräftig gefärbt werden, während das unsrige noch nach Stunden unverändert ist.

Gleichwohl unterliegt es unseres Erachtens keinem Zweifel, daß es sich bei den älteren und bei dem hier besprochenen Diazid nur um graduelle, nicht um prinzipielle Unterschiede handelt, also auch diesem die Formel zuzuweisen

---

Chinondiazide (früher „Diazophenole") zu „kuppeln", habe ich vor mehr als 30 Jahren beobachtet und seinerzeit den Herren V. Meyer und P. Jacobson mitgeteilt, welche sie in ihr Lehrbuch der organ. Chemie (I. Auflage II S. 407, Note 1) als Privatmitteilung von mir aufgenommen haben.

[1]) Griess, Ann. Chem. 113, 205.

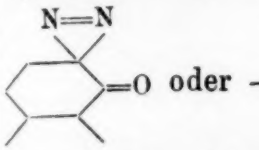
[2]) Kunze, Ber. 21, 3333 (1888); Schütz, ebenda S. 3531.

[3]) Vgl. den Anhang.

[4]) Bamberger u. Kraus, Vierteljahrschr. der naturforsch. Ges. in Zürich 44, 257 (1899) und Ber. 39, 4248 (1906); 45, 2058 (1912).

[5]) Von Prof. E. v. Meyer gütigst übersandt.

ist. Ob dieselbe — im Anschluß an die von L. Wolf[1]) eingeführten und von Hantzsch[2]) als Chinondiazide bezeichneten Symbole — als



oder — im Sinn von Angeli — als

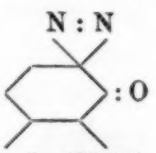
[3])

zu präzisieren ist (was mir persönlich[4]) zweckmäßiger erscheint), bleibt dahingestellt.

Daß die (farblosen) „Azimide", „Diazosulfide" und Indazole[5]):

---

[1]) Ann. Chem. **312**, 126 (1900). Ich habe die Formel

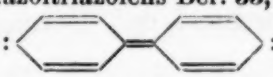


schon vor Wolf (1897, Vierteljahrschrift d. naturforsch. Ges. in Zürich 42, 136, Note) in Erwägung gezogen, trat aber damals nicht für sie ein — aus heut nicht mehr maßgebenden Gründen.

[2]) Ber. **35**, 889 (1902).

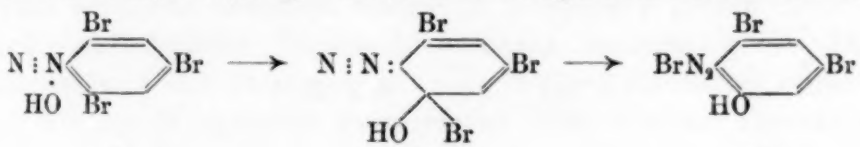
[3]) Vgl. die Formeln des Indazoltriazolens Ber. **53**, 2316, Note 5 (1920).

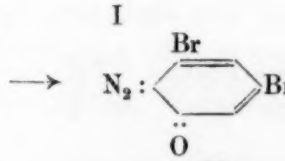
[4]) Vgl. meine Formel



Ann. Chem. **390**, 158 (1912).

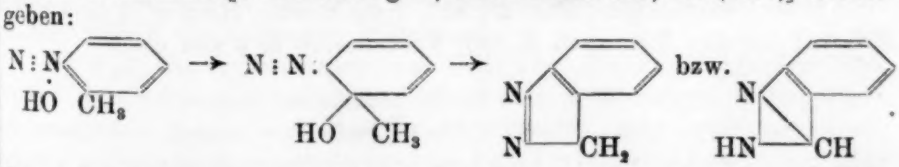
[5]) Tribromphenyldiazoniumhydroxyd wird leicht in Dibromchinondiazid übergeführt [Bamberger u. Kraus, Zürcher Vierteljahrschr. **44**, 257 (1899); Ber. **39**, 4248 (1906); **45**, 2058 (1912); Orton u. Read, Trans. Chem. Soc. **83**, 797 (1903)]. Orton nimmt folgende Zwischenstufen an:



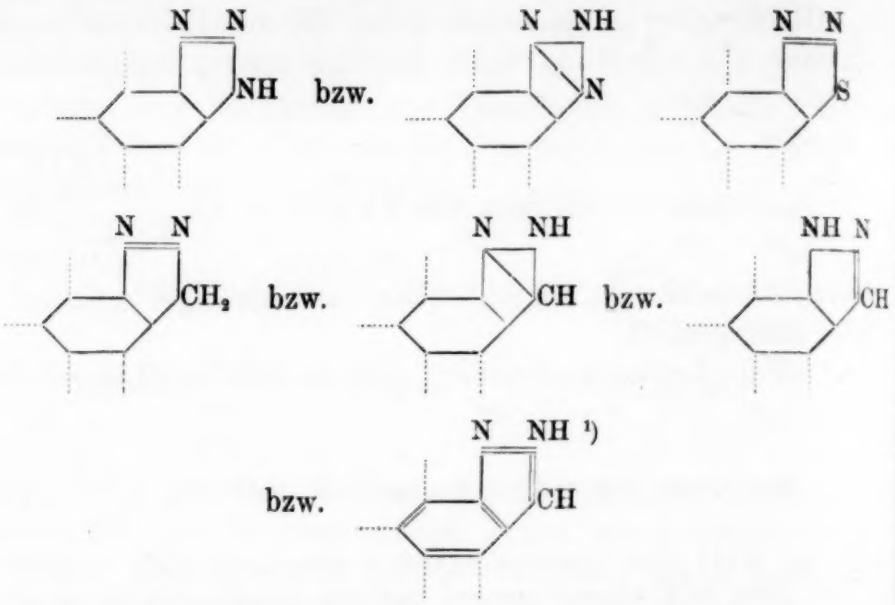


(die Annahme von III scheint mir unnötig).

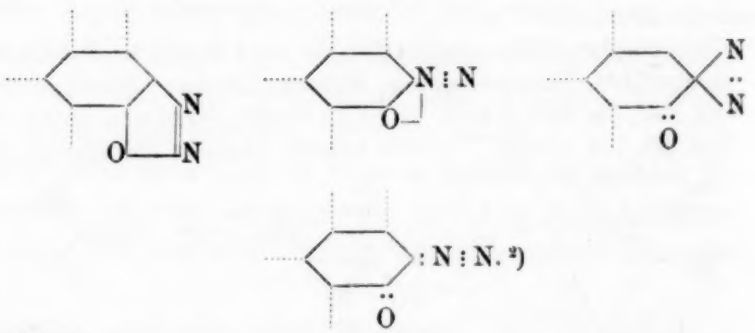
In gleichartiger Weise läßt sich die Umwandlung von o-Tolyldiazoniumsalzen in Indazole [E. Bamberger, Ann. Chem. **305**, 289 (1899)] wiedergeben:



Die Anhydrisierung des 2-Diazo-1-naphtols zum β-Naphtochinon-β-diazid



einen andern Verbindungstypus verkörpern, dürfte kaum zu bestreiten sein. Möglicherweise existieren isomere „Diazophenole", entsprechend den Formeln:



(S. 252; Gleichungsreihe) mag in derselben Weise erfolgen. Vgl. Bamberger, „α-Naphtylnitramin und seine Umlagerungen" [Ber. **55**, 3383 (1922)].

[1]) Über Indazolformeln vgl. auch v. **Auwers u. Hüttenes**, Ber. **55**, 1115 (1922); vgl. auch die Formel von **Lifschitz** bei **Bamberger**, „Über Nitroso-N-oxyindazol" [Ber. **55**, 3371 (1922)].

[2]) **E. Bamberger**, Ber. **28**, 837, Note (1895); **Henle**, Ann. Chem. **350**, 344 (1906). Vgl. auch S. 255, Formelreihe Z. 4 von oben.

Experimenteller Teil.[1])

Darstellung und Eigenschaften des β-Naphtochinon-β-diazids.[2])

Eine in der Wärme hergestellte Lösung von 10 g (pulverisiertem) β-Naphtylamin in 70 g Wasser und 7 ccm konzentrierter (36 prozent.) Salzsäure wird unter fleißigem Rühren auf 0° abgekühlt (wobei sich das Naphtylaminchlorhydrat als Krystallbrei abscheidet), mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure und kleinen Eisstückchen vermischt und mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 20 g Wasser diazotiert. Die eventuell zuvor filtrierte und mit 25 g krystallwasserhaltigem, feinpulverisiertem Natriumacetat versetzte Lösung läßt man alsdann unter fleißigem Rühren in dünnem Strahl zu einer stark gekühlten und erst kurz zuvor bereiteten Lösung von 25 g Natriumhydroxyd und 60 g Ferricyankalium in 1 Liter Wasser hinzufließen, durch nachträgliches Hinzufügen von Eisstückchen allfälliger Erwärmung vorbeugend. Bei richtiger Arbeitsweise tritt kaum Gasentwicklung oder Schaumbildung ein. Nach 5 bis 10 Minuten haben sich in der Regel geringe Mengen schmutzig brauner Flocken an der Oberfläche abgesondert, welche man gut tut, durch möglichst schnelle Filtration zu entfernen, damit sie nicht das kurz darauf in prächtigen gelben Nadeln auskrystallisierende Naphtochinondiazid verunreinigen. Die Abscheidung des letzteren ist nach $1^1/_2$—2 stündigem Stehen (bei 0°) zur Hauptsache beendet; es wird alsdann abgesaugt und gründlich mit kaltem Wasser gewaschen; nach weiteren 10 Stunden können noch geringere Mengen einer zweiten, direkt fast reinen Fraktion des Azids in Form langer hellgelber

[1]) Derselbe ist Anfang 1897 abgeschlossen und in der Vierteljahrschrift der naturforsch. Gesellschaft in Zürich 42, 136 (1897) veröffentlicht. Da eine Versendung an referierende Zeitschriften seinerzeit unterblieb, ist die Arbeit nur ganz wenigen bekannt geworden. Vgl. auch S. 269, Note 3 der folgenden Mitteilung.

[2]) Vgl. die Dissertation von Ottokar Böcking, Zürich 1894, S. 39. Die β-Diazonaphtalinsäure bildet sich unter obigen Bedingungen in spärlicher Menge [vgl. Ber. 30, 1262 (1897)]. Man stellt sie zweckmäßig aus reinem (krystallisiertem) Iso-β-naphtyldiazotat durch Oxydation mit K_3FeCy_6 dar. Vgl. die Diss. von Böcking (1894).

Nadeln gesammelt werden. Den in der Mutterlauge verbleibenden Rest mit Äther auszuschütteln, verlohnt kaum.

Aus 10 g Naphtylamin werden reichlich 8 g Naphtochinondiazid erhalten. Zur Reinigung löst man es unter Zusatz von Tierkohle in kochendem (hochsiedendem) Ligroin, filtriert baldigst von etwas braunem, fest am Boden und an der Wandung sitzendem, halböligem Harz und kühlt schnell ab; das Azid krystallisiert alsdann in prachtvoll glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 76°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren aus (kaltem) Benzol–Ligroin nicht ändert. Man kann auch zum Umlösen kochendes Wasser benützen, welches die Substanz in reichlicher Menge beim Erkalten in hell goldgelben, seideglänzenden, haarfeinen Nadeln absetzt, doch ist es ratsam, jedesmal nur kleine Substanzmengen (reagenzglasweise) zu verwenden, da andernfalls erhebliche Zersetzung eintritt.

β-Naphtochinon-β-diazid[1]) löst sich spielend in Benzol, Äther, Alkohol, leicht in kochendem, viel schwerer in kaltem Ligroin, sehr schwer in kaltem und mäßig leicht in siedendem Wasser. Rauchende Salzsäure nimmt es schon in der Kälte auf mit bräunlich-olivgrüner Farbe und scheidet es auf Wasserzusatz unverändert in Form goldgelber Nadeln wieder ab. Es ist von außerordentlicher Lichtempfindlichkeit[2]), worauf beim Operieren mit diesem Körper stets Rücksicht zu nehmen ist. Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_6N_2O$:	Gefunden: I.	II.
C	70,54	70,73	70,64 %
H	3,53	3,98	3,96 „
N	16,48	16,69	16,80 „ .

β-Naphtochinon-β-diazid und Salzsäuregas.

Leitet man einen Salzsäurestrom durch die eisgekühlte, scharf getrocknete Ätherlösung des Azids, so fällt ein eigelber,

[1]) Offenbar identisch mit einer auf anderem Weg von Orton (Chem. Zentralbl. 1903, I, 40) dargestellte Verbindung. Vgl. auch E. Bamberger, der sie schon früher unter dem Namen „Naphtalin-2,1-Diazooxyd“ beschrieben hatte [Ber. 27, 680 (1894)].

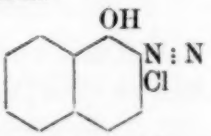
[2]) Die goldgelbe Farbe der Krystalle ist nach etwa 10 Minuten dauernder Einwirkung diffusen Tageslichts in Kupferrot übergegangen und der Schmelzpunkt stark erniedrigt. Auch die Lösungen des Azids sind lichtempfindlich.

glänzend krystallinischer Niederschlag eines Chlorhydrats, welches — 2 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet — die der Formel $C_{10}H_6(N_2O)HCl$ entsprechende Zusammensetzung zeigt:

0,1648 g gaben 0,1139 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_7N_2OCl$:		Gefunden:
Cl	17,19	17,1 %.

Das Salz — vermutlich



—

verliert so schnell Salzsäure, daß eine die nämliche Zeit über Kali im Exsiccator getrocknete Substanzprobe nur mehr einen Chlorgehalt von 15 % zeigte. Dieser Zerfall in Naphtochinondiazid und Salzsäure wird auch durch kaltes Wasser bewirkt. Gegenüber alkalischen Phenollösungen verhält sich das Chlorhydrat wie das freie Azid.

Reduktion des β-Naphtochinon-β-diazids.[1])

3,5 g des mehlfein zerriebenen Azids wurden unter Wasserkühlung in eine Lösung von 25 g Zinnsalz in 40 ccm rauchender Salzsäure unter gutem Rühren allmählich eingetragen; durch Drücken mit dem Spatel ist dafür zu sorgen, daß sich keine Substanzpartikeln der Reduktion entziehen. Unter Einbuße seiner gelben Farbe verwandelt sich das Azid sehr rasch in salzsaures 2-Amino-1-naphtol, welches nach etwa einstündigem Stehen in so reichlicher Menge ausgeschieden ist, daß der Gefäßinhalt einen steifen Brei bildet. Das abgesaugte und gründlich mit Äther gewaschene Salz wird durch Lösen in Wasser, Filtrieren und Zusatz konzentrierter Salzsäure gereinigt und auf diese Weise in Form glänzend weißer Blättchen erhalten, deren Analyse[2]) Herrn Böcking folgende Zahlen ergab:

Berechnet für $C_{10}H_6(OH)NH_2$, HCl:		Gefunden:
N	7,18	7,04 %
Cl	18,11	18,15 „ .

Das Salz zeigte die von Liebermann[3]) für 2-Amino-

[1]) Vgl. die Diss. von O. Böcking, Zürich 1894, S. 80.
[2]) Die Chlorbestimmung ist von Herrn Gansser 1897 ausgeführt.
[3]) Ann. Chem. 211, 55 (1881).

1-naphtol angegebenen Eigenschaften in deutlichster Weise. Neben demselben findet sich α-Naphtol vor und zwar in dem zur Reinigung des Chlorhydrats verwendeten Äther (vgl. oben). Es wurde durch einmalige Dampfdestillation und Krystallisation aus Wasser in reinem Zustand erhalten. (Auf diesem Wege ist also β-Naphtylamin in α-Naphtol übergeführt.)

Führt man die Reduktion in der Hitze aus, so verschiebt sich das Mengenverhältnis der beiden Produkte zugunsten des Naphtols.

Überführung von 2,1-Aminonaphtol in β-Naphtochinon-β-diazid.

4 g 2-Amino-1-naphtolchlorhydrat, durch Reduktion des Naphtochinondiazids erhalten, wurden in salzsäurehaltigem Wasser bei 0° mit 1,5 g Natriumnitrit versetzt; die sich alsbald unter starker Schaumbildung abscheidenden hellbraunen Flocken wurden nach $^1/_2$ stündigem Stehen abgesaugt, scharf ausgewaschen und im Dunkeln auf Ton getrocknet, wobei sie eine fast schwarze Farbe annehmen. Das Filtrat scheidet bei längerem ($^3/_4$ stündigem) Stehen eine weitere Menge ab, die mit obiger vereinigt wird.

Als diese dunkeln, unerquicklichen Massen unter Tierkohlezusatz mit siedendem Ligroin (Schmp. 100—120°) extrahiert wurden, erhielt man eine orangegelbe Lösung, die bei freiwilliger Verdunstung gelbe Krystalle abschied, die sich schon durch ihren Habitus als Naphtochinondiazid charakterisierten. Einmal aus Benzol–Ligroin umkrystallisiert, bilden sie goldgelbe, seideglänzende Nadeln, welche sämtliche Eigenschaften des genannten Azids in so zweifelloser Weise zeigten, daß Analysen überflüssig waren.

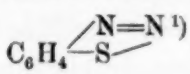
Die von obigen Ausscheidungen abfiltrierte, wäßrige Mutterlauge enthält weitere (geringe) Mengen derselben Substanz, welche — mittels Äther gesammelt — ebenfalls leicht als Diazid zu identifizieren waren.

Die aus Aminonaphtol erhältliche Menge ist äußerst spärlich.

β-Naphtochinon-β-diazid und Phosphorpentasulfid.

1 g des ersteren wurde mit 1,3 g des letzteren (dasselbe war für den Versuch frisch dargestellt worden) und 1 g Sand

innig gemischt und auf dem Wasserbad erwärmt. Bei etwa 70° tritt die von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaktion ein, zu deren Vollendung einige Zeit erwärmt wird. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser übergossen, etwa 1 Stunde zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs auf dem erhitzten Wasserbad belassen und dann der Dampfdestillation unterworfen. Im Kühlrohr und im Destillat sammeln sich glänzend weiße, verfilzte Nadeln, welche durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser, Ligroin oder konzentrierter Salzsäure unschwer zu reinigen sind. Der bei 91—91,5° liegende Schmelzpunkt, sowie die übrigen Eigenschaften dieses Körpers beweisen seine Identität mit dem auf anderem Wege von P. Jacobson dargestellten Naphtylendiazosulfid von der Formel:



[1]).

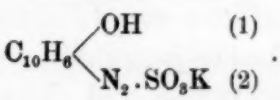
Auch unsere Substanz zeigte beim Erhitzen die vom Entdecker angegebene Eigentümlichkeit einer bei höherer Temperatur eintretenden Gasentwicklung.

0,1016 g gaben 0,1280 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix}N_2\\S\end{smallmatrix}\rangle$:		Gefunden:
S	17,20	17,30 %.

β-Naphtochinon-β-diazid und Kaliumsulfit.

Oxynaphtyldiazosulfonsaures Kalium:



(1)
(2)

1 g Diazid wird mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3 g käuflichem Kalium sulfurosum erhitzt, bis es klar gelöst ist; beim Abkühlen scheidet sich in reichlicher Menge das in der Überschrift bezeichnete Salz in Form eines glänzend krystallinischen, orangegelben Niederschlags ab, welcher durch Krystallisation aus kochendem Wasser leicht zu reinigen ist.

0,1054 g gaben 0,0870 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_7N_2SO_4K$:		Gefunden:
S	11,03	11,33 %.

[1]) Ann. Chem. 277, 260 (1894), wo der Schmp. zu 89° angegeben wird.

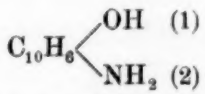
Derselbe Körper entsteht bei Anwendung der technischen Kaliumbisulfitlösung, welche übrigens ein Operieren mit nicht zu großen Mengen ratsam erscheinen läßt; wir fanden es zweckmäßig, für jeden Versuch nur etwa 0,2 g Azid zu benützen. Die zunächst entstehende, tiefrote Lösung setzt das Diazosulfonat sehr bald — noch während des Erhitzens — in glänzenden Nädelchen ab, welche die Flüssigkeit nach dem Erkalten breiartig erfüllen.

0,1378 g gaben 0,1108 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_7N_2SO_4K$:	Gefunden:
S 11,03	11,04 %.

Das 1-Naphtol-2-diazosulfonsaure Kalium löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und leicht in Alkalien. Eisenchlorid bewirkt in der verdünnt-wäßrigen Lösung eine dunkelrote Färbung, in konzentrierterer Lösung Ausscheidung rotbrauner Flocken.

Durch Reduktion des Sulfonats entsteht 2-Amino-1-naphtol:



Läßt man das Salz, in Eisessig suspendiert, in der Kälte mehrere Stunden in Berührung mit Stanniol, so tritt vollständige Entfärbung ein. Der (erst mit Natron, zum Schluß) mit Soda alkalisierten Lösung wird durch Äther ein Körper entzogen, welcher sämtliche von Liebermann[1]) angegebenen Eigenschaften des β-Amino-α-naphtols zeigt. Herr Dr. Kraus oxydierte ihn mit Bichromat und Schwefelsäure und erhielt α,α-Dinaphtyl-β-dichinon[2]), welches er durch Überführung in das in metallglänzenden, dunkelroten Blättchen vom Schmp. 248—250° krystallisierende Tetranilid[3]) charakterisierte.

Verhalten des β-Naphtochinon-β-diazids gegen Schwefelsäure. 1,4-Naphtohydrochinon.

Um 1,4-Naphtohydrochinon in reinem Zustand isolieren zu können, muß sowohl die Menge des zu verwendenden Diazids

[1]) Ann. Chem. **211**, 55 (1881).
[2]) Ber. **19**, 2483 (1886).
[3]) Ebenda **17**, 3022 (1884).

als auch die Menge und Konzentration der Säure richtig bemessen werden. Folgende Vorschrift ist empfehlenswert: Portionen von je etwa 0,1 g Naphtochinondiazid werden im Reagenzrohr mit 15—20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 : 2 Vol. H_2O) zunächst schwach erwärmt und dann, nachdem die lebhafte Stickstoffentwicklung fast aufgehört hat, stärker gekocht, was die Ausscheidung violettroter Flocken zur Folge hat. Die durch Glaswolle filtrierte, heiße Lösung setzt beim Erkalten verfilzte, weiße Nädelchen ab, welche — aus siedendem Benzol und Ligroin umkrystallisiert — den konstanten Schmp. 173° und alle sonstigen Eigenschaften des 1,4-Dioxynaphtalins zeigen.

0,1078 g gaben 0,2964 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6(OH)_2$:		Gefunden:
C	75	74,98 %
H	5	4,99 „ .

Kochende Eisenchloridlösung verwandelt es in α-Naphtochinon, das nach einmaliger Dampfdestillation in reinem Zustand vorlag.

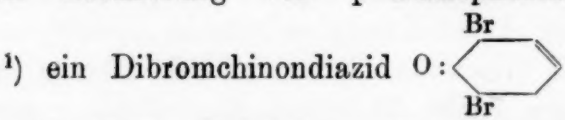
Da die Bildung des 1,4-Dioxynaphtalins aus 2,1-Naphtochinondiazid recht unerwartet ist[1]), haben wir die Identität des weiteren dadurch festgestellt, daß wir es durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 1,4-Diacetylnaphtohydrochinon überführten — glitzernde, weiße Nädelchen, welche alle für diesen Körper von Korn[2]) angegebenen Eigenschaften aufwiesen.

Die bereits erwähnten, durch Filtration entfernten Flocken verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung heißer Schwefelsäure auf 1,4-Naphtohydrochinon und dürften das von Korn beschriebene Dinaphtyldihydrochinon darstellen. Als wir jenes Nebenprodukt über Zinkstaub destillierten, erhielten wir tatsächlich eine aus erkaltendem Alkohol in perlmutterglänzenden, weißen Blättchen krystallisierende Substanz, die den dem β,β-Dinaphtyl[3]) eigenen Schmp. von 187° zeigte.

[1]) Vgl. übrigens Bamberger und Kitschelt, Ber. 23, 880 (1890).
[2]) Ebenda 17, 3025 (1884).
[3]) Ebenda 3026 (1884).

Anhang: Über Böhmers Dibromchinondiazide.

Von **Emil Kraus.**

Durch Bromierung von p-Diazophenolsalzen erhielt Böhmer[1]) ein Dibromchinondiazid  vom Verpuffungspunkt 137°. Reduktionsmittel verwandeln es in ein Dibromaminophenol $C_6H_2.Br_2.NH_2.OH$, aus dem nach Böhmer durch Diazotierung ein mit obigem isomeres Dibromchinondiazid vom Zersetzungspunkt 145° hervorgeht.

Da diese Isomerie Bedenken erregte, ließ ich (Bamberger) die Angaben Böhmers durch Herrn Dr. Kraus nachprüfen. Er konnte sie nicht bestätigen. Beide Azide — genau nach den Angaben des Entdeckers dargestellt — erwiesen sich nach sorgfältiger Reinigung identisch. Der von Böhmer gefundene Schmelzpunktsunterschied dürfte auf ungenügender Reinheit seiner Präparate beruhen.

Die Chinonazide — das durch Bromierung und das durch Diazotierung erhaltene — verpuffen, im gleichen Bad erhitzt, bei derselben Temperatur, nämlich — je nach dem Erhitzungstempo — bei 145—154°.[2]) Auch im Übrigen besteht völlige Identität. Alkalische Lösungen von α- und β-Naphtol, Resorcin ..., ferner eisessigsaures α-Naphtylamin erzeugen augenblicklich intensive Färbungen.

Das durch Bromierung von salzsaurem Diazophenol erhaltene Präparat enthielt 57,44% Brom, während sich 57,54 berechnen.

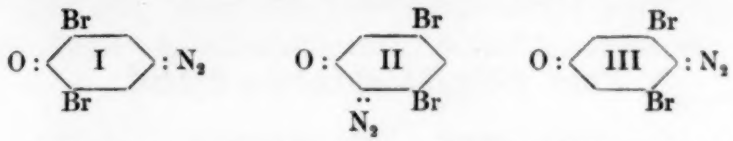
Die Diazotierung des in Alkohol gelösten salzsauren Dibromaminophenols wurde sowohl nach Böhmers Vorschrift mit salpetriger Säure als auch mit Amylnitrit ausgeführt.

---

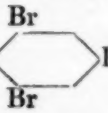
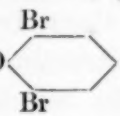
[1]) Dies. Journ. **24**, 449. Merte, Diss. Marburg 1895.

[2]) Die irrtümliche Schmelzpunktsangabe Böhmers ist inzwischen für das durch Bromierung von Diazophenol erhaltene Chinondiazid auch von Hantzsch-Davidson [(Ber. **29**, 1531 (1896)] korrigiert worden. Der Isomeriefrage scheinen diese Forscher nicht nachgegangen zu sein.

Somit sind nur 3 Dibromchinondiazide bekannt:



Böhmer Bamberger u. Kraus Silberstein.

Die **Struktur** ergibt sich eindeutig aus den einschlägigen Arbeiten[1]) — diejenige des von Böhmer dargestellten insbesondere aus folgenden Tatsachen: Es wird durch Bromwasserstoff und Kupfer in Tribromphenol  übergeführt, das identisch ist mit dem durch Bromierung erhältlichen symmetrischen Tribromphenol.[2]) Alkohol und Kupferpulver reduzieren es zu dem ebenfalls auf dem Wege direkter Bromierung entstehenden Dibromphenol  .[1])

[1]) Bamberger u. Kraus, Vierteljahreschrift der naturforsch. Ges. in Zürich **44**, 257 (1899); s. auch: Ber. **39**, 4248 (1906); **45**, 2058 (1912). Orton, zitiert Ber. **39**, 4248 (1906). Silberstein, Dies. Journ. **27**, 108.

[2]) Böhmer, Dies. Journ. **24**, 449; Merte, Diss. Marburg 1895.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums 1897.

Über β-Naphtochinon-α-diazid.

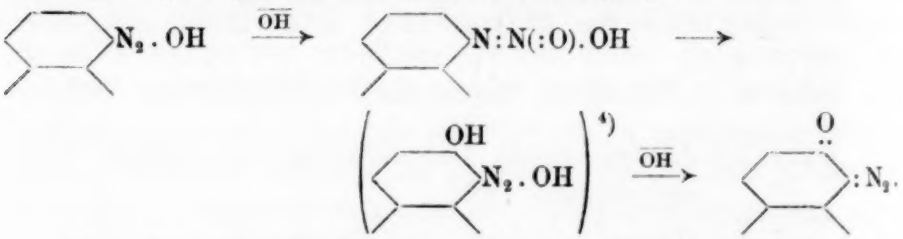
Von

E. Bamberger, Marie Baum und **Leo Schlein.**

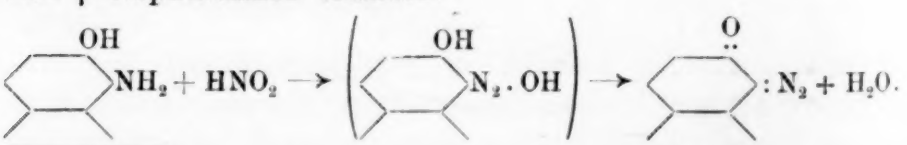
(Eingegangen am 9. November 1922.)

Die einleitenden Worte [1]) der vorstehenden Mitteilung beziehen sich auch auf diese Abhandlung. Man erhält das in der Überschrift bezeichnete Diazid bei der Oxydation von α-Naphtyldiazotat [2]) mit Ferricyankalium neben α-Diazonaphtalinsäure und andern Stoffen, unter denen sich α-Naphtylamin und wahrscheinlich auch α-Naphtylferrocyanwasserstoffsäure sowie α-Azonaphtalin befinden. [3])

Nach einer unlängst veröffentlichten Untersuchung [2]) über α-Naphtylnitramin ist es wahrscheinlich, obschon nicht sicher, daß sich die bei diesem Vorgang als erstes Oxydationsprodukt erzeugte α-Diazonaphtalinsäure unter gleichzeitiger Anhydrisierung in β-Naphtochinon-α-diazid umlagert:



In sehr geringer Menge wird das Diazid auch bei der Diazotierung von 1-Amino-2-Naphtol neben dem Hauptprodukt, dem β-Naphtochinon erhalten:



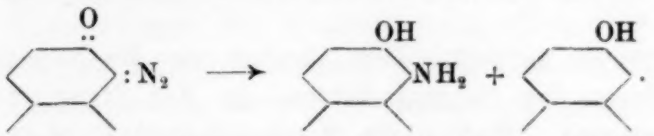
[1]) Die dortigen Noten S. 251, Note 1 und S. 252, Note 2 gelten ebenfalls für diese Abhandlung.

[2]) Ber. **55**, 3384 (1922) „α-Naphtylnitramin und seine Umlagerungen". Vorläufige Mitteil. ebenda **27**, 683 (1894).

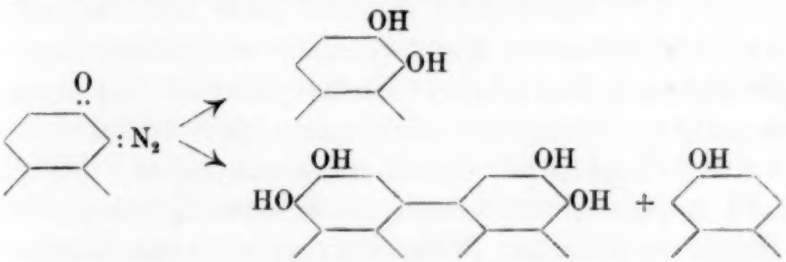
[3]) Siehe auch: **Leo Schlein**, „Über das Verhalten des α-Diazonaphtalins gegen Ferricyankalium"; Zürich (Leipzig) 1894.

[4]) Vgl. den Korrekturnachtrag der vorstehenden Mitteilung S. 252.

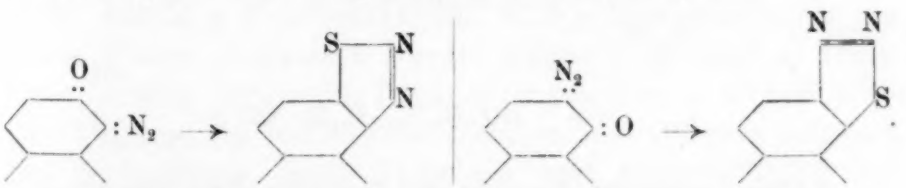
Reduktionsmittel führen es wieder in dieses Aminonaphtol über, dem sich, wenn die Reduktionsenergie nicht durch geeignete Mittel abgeschwächt wird, β-Naphtol zugesellt:



Während das isomere β-Naphtochinon-β-diazid[1]) unerwarteterweise durch Schwefelsäure nicht zu 1,2-, sondern zu 1,4-Naphtohydrochinon hydratisiert wird, entsteht aus dem β-Naphtochinon-α-diazid bei analoger Behandlungsweise das (beiläufig bei dieser Gelegenheit zum ersten Male in reinem Zustand isolierte) 1,2-Naphtohydrochinon, begleitet von geringen Mengen β-Naphtol und β-Dinaphtyldihydrochinon:



Im Verhalten gegen Phosphorpentasulfid stimmen die isomeren β-Naphtochinondiazide überein: jedes[1]) von ihnen wandelt sich in das entsprechende Diazosulfid[2]) um:



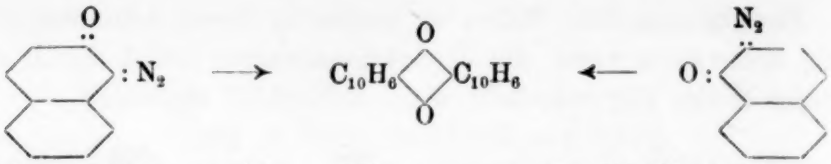
Erhitzt man die in einem „indifferenten" Mittel von genügend hohem Siedepunkt (z. B. Xylol) gelösten Diazide, so entsteht aus beiden Isomeren unter Entbindung von Stickstoff ein und dieselbe Verbindung von der Formel $C_{10}H_6O$.

Wie ihre physikalischen Eigenschaften voraussehen ließen und ebubullioskopische Messungen direkt beweisen, entspricht die Molekulargröße dem Symbol $C_{20}H_{12}O_2$. Ihre Entstehung kann durch die Zeichen

---

[1]) Vgl. die voranstehende Mitteilung.

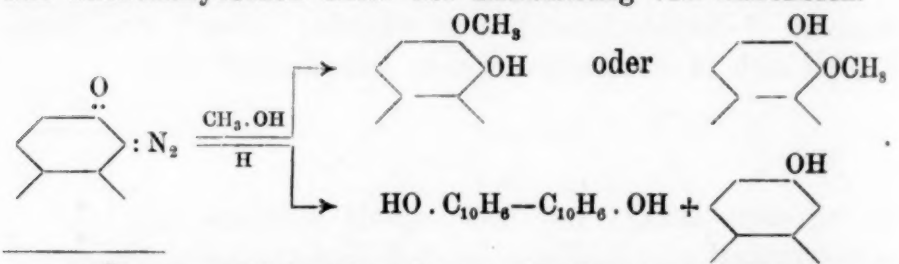
[2]) Jacobson, Ann. Chem. 277, 209 (1893).



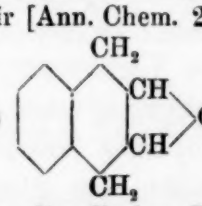
wiedergegeben werden. Wir nennen sie Bis-Naphtalenoxyd. Die Stellung der Sauerstoffatome in den Ringsystemen ist nicht bestimmt. Daß nicht Naphtalenoxyd $C_{10}H_6O$ entsteht, entspricht dem „Kekulé schen Satz“ [1]), dessen unbedingte Gültigkeit indes nicht bewiesen ist.[2])

Der Übergang der Naphtochinondiazide in Bis-Naphtalenoxyd ist das Seitenstück zu der von Jacobson[3]) festgestellten Umwandlung der Diazosulfide in Diarylensulfide:

Methylalkoholisches Kali wirkt in zweifachem Sinn auf β-Naphtochinon-α-diazid ein, alkohollysierend und zugleich reduzierend; es erzeugt ein (nicht ganz leicht trennbares) Gemisch von β-Naphtohydrochinon-monomethyläther, β-Naphtol und β,β-Dinaphtol. Der Naphtohydrochinonmethyläther geht aus dem Diazid in ähnlicher Weise hervor, wie etwa Estersäuren aus Säureanhydriden unter der Einwirkung von Alkoholen.



[1]) Über vergebliche Versuche zur Darstellung von Phenylenoxyd s. Vaubel, dies. Journ. **46**, 51.

[2]) Vgl. die Formeln des „Phenylendiazids“ Ber. **53**, 2317 (1920). Die Existenz des von Lodter und mir [Ann. Chem. **288**, 89 (1895)] beschriebenen Tetrahydronaphtalenoxyds  steht nicht mit Kekulés Satz im Widerspruch, da im alicyclischen Ring andere Spannungsverhältnisse herrschen wie im Benzolring. Dieselbe Bemerkung gilt auch für die später von Zincke dargestellten cyclischen Oxyde, deren Typus dem von Bamberger-Lodter entspricht.

[3]) Ann. Chem. **277**, 215 (1893).

Ob bei der Entstehung dieser Phenole die Stickstoffatome als Ammoniak oder Diamid oder in beiden Formen abgespalten werden, ist leider zu ermitteln versäumt worden.

Die Bemerkungen der voranstehenden Mitteilung über die Konstitution des β-Naphtochinon-β-diazids[1]), ferner über seinen latenten „Diazoniumcharakter“[2]) (Verhalten gegen Naphtole usw.) gelten auch für das β-Naphtochinon-α-diazid.

Experimenteller Teil.[3])

Darstellung und Eigenschaften des β-Naphtochinon-α-diazids.

5 g reines α-Naphtylamin werden in einer Reibschale geschmolzen und unter stetigem Rühren mit 22,5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Der sich alsbald bildende schlagrahmartige Brei wird nach Hinzufügung einiger Eisstückchen auf -5^0 abgekühlt, und zwischen dieser Temperatur und 0^0 mit einer Lösung von 2,4 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Auch wenn man dieser Vorschrift genau folgt und das Nitrit sehr langsam hinzufügt, erzielt man keine vollständig klare Lösung. Die daher stets zu filtrierende, hellrot gefärbte Flüssigkeit läßt man in dünnem Strahl und unter fleißigem Rühren in das Oxydationsgemisch einlaufen, das kurz zuvor aus 50 g Ferricyankalium, 27,5 g Kaliumhydroxyd und 150 g Wasser hergestellt wurde; während der ganzen Dauer der Operation bleibe die Temperatur zwischen -4^0 und -6^0. Das Volumen der vereinigten Lösungen soll 400 ccm betragen. Bei Beobachtung dieser Vorschrift tritt Schaumbildung erst zum Schluß und auch dann nur in geringem Maße ein.

Nachdem die Flüssigkeit 16—18 Stunden einer Temperatur von 0^0 überlassen ist, enthält sie kein normales Diazotat mehr, in der Regel aber Isodiazotat. Gleichwohl filtriere man nach dieser Zeit von dem nur spärlich auskrystallisierten Ferro- und Ferricyanid und den sie begleitenden, dunkelbraunen Harzmassen, damit sich dem Niederschlag

---

[1]) S. 252 und 254. [2]) S. 253, 254.

[3]) Note 1, S. 257 der voranstehenden Mitteilung [betreffs Publikation in der Vierteljahrschrift der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, 43, 327 (1898)] bezieht sich auch hierauf.

kein Diazid beimenge; dasselbe fällt schon nach kurzem Stehen aus der filtrierten Lösung in wasserhellen, bernsteingelben, kompakten Prismen aus, welche — wie der Schmelzpunkt zeigt — keiner weiteren Reinigung bedürfen. In der Regel ist die Abscheidung nach 24—48 Stunden beendet. Ausbeute 10—14 % des Naphtylamins.

Aus dem Filtrat fällt bei niederer Temperatur reine α-Diazonaphtalinsäure $C_{10}H_7.NH.NO_2$ vom Schmp. 123—124° als gelbes, glänzend krystallinisches Pulver auf Zusatz von Essigsäure[1]) aus (1—1,3 g).

Langsam abgeschieden, bildet das Diazid prächtig ausgebildete, gelbe Prismen, deren Farbennuance von der Dicke der Krystalle abhängt. Wir haben alle möglichen Abstufungen — vom hellen Weingelb bis zu tiefem Gelbbraun — unter Händen gehabt. Der Güte des Herrn Prof. Grubenmann verdanken wir folgende krystallographische Angaben:

„System: rhombisch.
(001)(111) nach den Achsen ă und b̄ als Diagonalen gerade auslöschend;
11 ă gelbbraun, 11 b̄ braun, dunkel."

β-Naphtochinon-α-diazid schmilzt bei 94,5—95° und löst sich in den üblichen organischen Solventien sehr leicht, nur in kaltem Ligroin schwierig. Letzteres oder verdünnter Alkohol eignen sich zum Umkrystallisieren. Wasser nimmt es nur unbedeutend auf. Aus erkaltendem Ligroin scheidet es sich in der Regel als harziges Öl ab, welches indes sehr rasch zu vollständig reinen, prachtvollen Krystallen erstarrt.

Es ist auffallend lichtempfindlich, nicht nur in festem, sondern auch in gelöstem Zustand. Man lasse es daher stets an einem dunkeln Ort krystallisieren.

I. 0,243 g gaben 0,6263 g CO_2 und 0,7650 g H_2O.
II. 0,1057 g „ 0,2732 g CO_2 „ 0,342 g H_2O.
III. 0,1124 g „ 16,3 ccm N bei 11° und 721 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	70,58	70,29	70,5	—	%
H	3,53	3,5	3,6	—	„
N	16,48	—	—	16,4	„

[1]) Besser wäre wohl verdünnte Schwefelsäure von 0°.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (12,12 g).

Substanz	Depression	Mol. Gew.		
0,2035 g	0,482 °	170,8	Ber.	Gef.
0,5409	1,1605	188,4	170	184
0,6715	1,415	191,8		

Das chemische Verhalten des β-Naphtochinon-α-diazids entspricht der für das Isomere[1]) gegebenen Beschreibung so genau, daß es genügt, auf diese zu verweisen. Also auch hier gilt, daß die bisher bekannten monocyclischen Chinondiazide den Charakter echter Diazoverbindungen in viel stärker ausgesprochenem Grade zeigen wie diejenigen des Naphtalins. Das β-Naphtochinon-α-diazid „kuppelt" mit Resorcin stark rotviolett, mit α-Naphtolat gar nicht.

Überführung von 1-Amino-2-naphtol in β-Naphtochinon-α-diazid.

1-Amino-2-naphtol wird nach den Beobachtungen von Grandmougin und Michel[2]) durch salpetrige Säure „und zwar anscheinend ebenso glatt wie durch Oxydationsmittel" in β-Naphtochinon übergeführt. Dieser Angabe ist hinzuzufügen, daß neben dem letzteren auch — freilich nur in äußerst geringer Menge — β-Naphtochinon-α-diazid erzeugt wird:

6 g Aminonaphtol werden mit 20 ccm einer 19prozent. Salzsäure übergossen und mit einer mäßig konzentrierten Lösung von 2,1 g Natriumnitrit in einer Kältemischung diazotiert. Wenige Minuten nach beendeter Operation scheiden sich reichliche Mengen β-Naphtochinon aus (3,7 g). Das Filtrat wird in 30 ccm gekühlter, 30prozent. Natronlauge gegossen — es färbt sich dabei sofort dunkelgrün — und sehr oft mit niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt. Das gelbe Extrakt setzt, nachdem es unter Lichtabschluß durch Destillation vom größten Teil des Lösungsmittels befreit und der letzte Rest freiwillig verdunstet ist, das Diazid in

[1]) Vgl. voranstehende Mitteilung.
[2]) Ber. 25, 983 (1892).

gelben, eisblumenartig verwachsenen Nadeln ab, welche einmal aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert, alle dem reinen Präparat zukommenden Eigenschaften zeigen.

Daß das Azid seine Entstehung nicht der Wirkung der vor der Extraktion hinzugefügten Lauge verdankt, beweist ein weiterer Versuch, bei welchem die diazotierte Lösung ohne weiteres, also bei Gegenwart der überschüssig vorhandenen Salzsäure, mit Petroläther ausgeschüttelt wurde; auch aus diesem Extrakt ließ sich (neben β-Naphtochinon) das Diazid in reinem Zustand isolieren.

0,068 g gaben 10,2 ccm N bei 15° und 720 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6N_2O$:		Gefunden:
N	16,48	16,5%.

Die

Reduktion des β-Naphtochinon-α-diazids[1]) zu 1-Amino-2-naphtol

vollzog sich rasch, als 2 g Azid in eine durch etwas Zinn geklärte, warme Lösung von 10 g Zinnsalz in konzentrierter Salzsäure eingetragen wurden. Die anfangs grüne Flüssigkeit entfärbt sich sehr bald und setzt beim Erkalten farblose, glänzende, bei 121° schmelzende Blättchen — reines β-Naphtol — ab, aus dessen Filtrat auf Zusatz von rauchender Salzsäure nach kurzem Stehen weiße, in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln auskrystallisieren, welche alle Eigenschaften des Chlorhydrats vom 1-Amino-2-naphtol zeigen. Es wurde nicht nur als solches, sondern auch durch Überführung in β-Naphtochinon und dieses schließlich noch in Form seines sehr charakteristischen Anilidoderivats[2]) identifiziert.

Die Entstehung des β-Naphtols ist die Folge zu weitgehender Reduktion; sie läßt sich vermeiden, wenn man von Anfang an für gute Kühlung Sorge trägt.

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn Schlein, Dissert. S. 18.

[2]) Ann. Chem. 211, 75 (1882). Es schmilzt — beiläufig bemerkt — unter Zersetzung bei 245—250°.

Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Naphtochinon-α-diazid. Naphto-1,2-hydrochinon.

40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:2 Vol.) wurden so lange unter Zusatz von 0,5 g Diazid unter Rückfluß gekocht, bis die anfangs heftige Stickstoffentwicklung ganz aufgehört hatte, was nach etwa anderthalb Stunden der Fall war. Die ursprünglich gelbe Lösung entfärbt sich im Verlauf der Zersetzung und scheidet schließlich, noch während sie erhitzt wird, einen weißen, mit grauen Partikeln verunreinigten Krystallbrei aus. Das in ziemlich geringer Menge erzeugte β-Naphtol beseitigt man durch einen Dampfstrom; es wird dem Destillat durch Äther entzogen und ist nach ein- bis zweimaliger Krystallisation aus kochendem Wasser rein (Schmp. 121°; Schmelzpunkt des daraus dargestellten Phenylazonaphtols 131—132°).

Der Kolbenrückstand besteht aus einer gelben Flüssigkeit, welche — kochend von geringen Harzmengen abfiltriert — beim Erkalten in reichlicher Menge weiße Flocken vom unscharfen Schmp. 187—190° absetzt; da man in denselben Dinaphtyldihydrochinon vermutete, wurden sie mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht. Das Acetylprodukt bildet weiße, seideglänzende Nadeln vom konstanten Schmp. 165 bis 166°, welche sich in jeder Beziehung identisch erwiesen mit dem von Korn[1]) beschriebenen und vergleichshalber von uns dargestellten Tetracetyl-β-dinaphtyldihydrochinon.

Das ätherische Extrakt der vom Dinaphtyldihydrochinon abfiltrierten Lösung hinterläßt einen reichlichen, braun gefärbten, stark zum Niesen reizenden Rückstand, welcher aus erkaltendem Ligroin in rein weißen, zu Rosetten gruppierten Nadeln anschießt. Diese stickstoffreien Krystalle üben (namentlich beim Erwärmen der Lösung) eine heftige Reizwirkung auf Haut und Augen aus, schmelzen bei 102,5° und lösen sich in Alkalien mit rein gelber, an der Luft allmählich braun werdender Farbe. Da ihre heiße, wäßrige Lösung auf Zusatz von Ferrichlorid einen mit prächtig orangegelben Nadeln von reinem β-Naphtochinon erfüllten Krystallbrei[2]) lieferte, konnten

[1]) Ber. 17, 3025 (1884). Die Substanz schmilzt ohne Zersetzung.
[2]) Zuerst scheidet sich etwas Harz ab, von dem man schnell heiß abfiltriert.

die Krystalle vom Schmp. 102,5° nichts anderes als β-Naphtohydrochinon sein — eine Schlußfolgerung, die durch die Analyse[1]) bestätigt wurde:

0,1399 g gaben 0,3789 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6(OH)_2$:		Gefunden:
C	75,00	73,90 %
H	5,00	5,00 „ .

Nun stimmen aber die Angaben von Liebermann und Jacobson[2]) über β-Naphtohydrochinon so mangelhaft mit den Eigenschaften des von uns aus Naphtalendiazid erhaltenen Körpers überein — nach Liebermann und Jacobson „schmilzt die reine Substanz bei etwa 60°", ferner färbt sich nach ihnen die gelbe alkalische Lösung „bei Luftzutritt intensiv grün" —, daß ein direkter Vergleich beider Präparate zur Entscheidung der Identitätsfrage unerläßlich war.

Den Angaben von Liebermann und Jacobson folgend, trugen wir in eine (bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte) Lösung von schwefliger Säure frisch bereitetes, noch filterfeuchtes β-Naphtochinon ein; es löste sich leicht unter Hinterlassung geringer Harzmengen, von welchen möglichst rasch filtriert wurde, denn es begann bereits die Abscheidung der silberglänzenden, heftig zum Niesen reizenden Hydronaphtochinonschüppchen. Sie schmolzen unscharf bei etwa 57°; ein- oder zweimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin genügte jedoch, um den Schmelzpunkt auf die konstant bleibende Höhe von 102,5° d. h. auf die von uns bei dem Diazidpräparat beobachtete Temperatur zu bringen. Die so gereinigte Substanz gab eine gelbe, alkalische Lösung, welche sich an der Luft nicht grün, sondern olivbraun färbte, — ganz, wie wir es zuvor an unserm Produkt beobachtet hatten. Die zum Überfluß ausgeführte Analyse ergab folgendes:

0,1388 g gaben 0,3812 g CO_2 und 0,0643 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6(OH)_2$:		Gefunden:
C	75,00	74,90 %
H	5,00	5,14 „ .

[1]) Eine Wiederholung der Analyse, die durch einen kleinen Fehler bei der C-Bestimmung entstellt ist, wurde unterlassen, da die Identität mit dem auf anderem Wege dargestellten Naphtohydrochinon in unanfechtbarer Weise festgestellt wurde.

[2]) Ann. Chem. **211**, 58 (1882).

Die irrtümlichen Angaben von Liebermann und Jacobson sind wohl darauf zurückzuführen, daß ihre für rein gehaltenen Proben noch mit Dinaphtyldihydrochinon verunreinigt waren. Letzteres erhielten auch wir und zwar in überwiegender Menge, als zur Reduktion des Naphtochinons eine verdünntere Lösung von schwefliger Säure verwendet wurde.[1]) Das hochschmelzende Reaktionsprodukt wurde in Form des schon erwähnten, bei 165—166° schmelzenden Tetracetylderivats identifiziert; seine alkalische Lösung zeigte bei Luftzutritt die von Liebermann und Jacobson für Naphtohydrochinon angegebene Grünfärbung.

Jene beiden, nach verschiedenen Methoden bereiteten Naphtohydrochinone haben wir zum Zweck weiterer Identifizierung noch mittels Acetanhydrid und essigsaurem Natrium behandelt. Aus beiden entstand das nämliche, konstant bei 108° schmelzende Acetylprodukt; Korn gibt 104—106° an.

β-Naphtochinon-α-diazid und Phosphorpentasulfid.

1,2-Naphtalendiazosulfid $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle N$.

Die in der Überschrift genannten Körper wirken in unverdünntem Zustand beim Erwärmen mit explosionsartiger Heftigkeit aufeinander ein; man kann derselben indes durch Zusatz eines indifferenten Mittels — Seesand oder noch zweckmäßiger Benzol — wirksam begegnen. Da die Trennung des Reaktionsprodukts von gleichzeitig entstehendem Schwefel nicht ohne Verluste durchführbar ist, läßt die Ausbeute an reinem Diazosulfid zu wünschen übrig:

Ein Gemisch von 1 g Naphtalendiazid, 1,6 g frisch bereitetem Phosphorpentasulfid und 6 ccm trocknem Benzol wird auf dem Wasserbad langsam erwärmt; bei etwa 25° beginnt sich Stickstoff zu entwickeln und das Gemenge nimmt eine dunklere Farbe an. Man erhöht die Temperatur sehr allmählich bis zum Siedepunkt des Benzols; alsdann ist die

[1]) Das Naphtochinon löste sich bis auf wenig Harz auf; als in das Filtrat längere Zeit Schwefeldioxyd eingeleitet wurde, schieden sich gelbbraune, unscharf gegen 190° schmelzende Flocken ab, welche beim Acetylieren das Kornsche Tetracetyldinaphtyldihydrochinon vom Schmelzpunkt 165—166° lieferten.

Gasabscheidung zur Hauptsache beendet und der blasig aufgetriebene Kolbeninhalt ganz dunkel, fast schwarz. Nachdem das Benzol auf kochendem Wasserbad entfernt ist, entfernt man das Naphtalendiazosulfid durch überhitzten[1]) Wasserdampf (Temperatur des Ölbades 130—150°); es sammelt sich, mit Schwefel verunreinigt, im Kühler und Kondensat in Form krystallinischer, gelblichweißer Flocken.

Zur Wegelösung des Schwefels wird das Rohprodukt (im Gewicht von 0,5 g) mit warmem Äther extrahiert, der die Hauptmenge des ersteren zurückläßt; die in den Äther mit übergehenden Anteile sind durch halbstündige Behandlung mit kochender Natriumsulfitlösung (8 g in 40 g Wasser), der man eine viertelstündige mit (40 ccm) siedender normaler Natronlauge folgen läßt, zu beseitigen. Der Schwefel ist damit so gründlich entfernt, daß eine sich anschließende (eventuell zu wiederholende) Krystallisation aus kochendem Alkohol genügt, um das Naphtalendiazosulfid in analysenreinen Zustand überzuführen.

Es bildet atlasglänzende, weiße, bei 68,5° schmelzende Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche sich in Ligroin und Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte sehr viel weniger lösen. Äther nimmt es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr reichlich, Wasser äußerst schwierig auf.

Es ist wie das Isomere[2]) von indifferentem chemischem Charakter.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen (Benzol)[3]) und Analysen.

Substanz	Lösungsmittel	Erniedrigung	Konz. in %	Mol.-Gew.	Ber.:	Gef. (im Mittel):
0,1407 g	16,82	0,234°	0,8365	174	186	183,6
0,2544 g	16,82	0,401°	1,5124	188		
0,3500 g	16,82	0,555°	2,0809	187		
0,1133 g	11,62	0,273°	0,9750	178,5		
0,2221 g	11,62	0,515°	1,9114	185,5		
0,3470 g	11,62	0,792°	2,9861	188,5		

[1]) Das Diazosulfid verflüchtet sich auch mit ungespanntem Dampf — aber sehr viel langsamer.

[2]) Siehe voranstehende Mitteilung. [3]) Konstante = 50.

I. 0,1540 g gaben 0,3621 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.
II. 0,1351 g „ 0,3196 g CO_2 „ 0,0388 g H_2O.
III. 0,0938 g „ 12,45 ccm N bei 13,5° und 734 mm.
IV. 0,1490 g „ 0,1830 g $BaSO_4$ und 0,02513 g S.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_2S$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	64,52	64,13	64,52	—	—	%
H	3,22	3,12	3,19	—	—	„
N	15,05	—	—	15,08	—	„
S	17,20	—	—	—	16,87	„.

Entstickstoffung der β-Naphtochinondiazide.

Bis-Naphtalenoxyd, $C_{10}H_6\langle O \rangle C_{10}H_6$.

Eine Lösung von 4 g des in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen β-Naphtochinon-β-diazids vom Schmp. 76° in 30 bis 40 ccm Xylol wurde bis zur Beendigung der anfangs lebhaften Stickstoffentwicklung, d. h. etwa 3—4 Stdn., im Sieden erhalten. Beim Abkühlen scheiden sich kleine, aus Krystallwärzchen gruppenförmig zusammengesetzte Aggregate aus, von welchen weitere Mengen durch Einengen des Xylolfiltrats zu erhalten sind. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Toluol oder noch zweckmäßiger Chloroform — nötigenfalls unter Anwendung von Tierkohle — ist das Bis-Naphtalenoxyd unschwer zn reinigen.

Es bildet — aus erkaltendem Chloroform krystallisiert — glänzende, flache, weiße Nadeln, welche rasch erhitzt bei 256° schmelzen und sich in Alkohol und Äther nur wenig, schwierig in Benzol, leichter in siedendem Toluol, Xylol und besonders Chloroform lösen. Sie sind von indifferentem chemischen Charakter.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung (nach Landsberger in Benzol[1]) und Analysen.

Substanz	Lösungsmittel	Erhöhung	Konz. in %	Mol.-Gew.	Ber.:	Gef.:[2]
0,1473 g	13,890	0,110°	1,0583	251,1	284	257,8
0,2840 g	22,916	0,125°	1,2393	258,7		
0,1096 g	14,3504	0,0825°	0,7637	247,2		
0,1760 g	14,95	0,115°	1,177	273,0		

[1]) Konstante = 26,1.

[2]) Der Kohlenstoffgehalt ist etwas zu niedrig, weil das Präparat trotz der Konstanz des Schmelzpunktes etwas Stickstoff enthielt, der sich qualitativ nicht, wohl aber nach Dumas' Methode nachweisen ließ. 0,1 g lieferten schätzungsweise 0,4 ccm Stickstoffgas.

0,2029 g gaben 0,6229 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	84,51	83,73 %
H	4,22	4,22 „ .

Das β-Naphtochinon-α-diazid (Schmp. 94,5—95°) verhält sich in kochender Xylollösung seinem Isomeren[1]) so ähnlich, daß eine besondere Beschreibung unterbleiben kann. Das Reaktionsprodukt — durch Krystallisation aus siedendem Toluol, dann aus siedendem Chloroform gereinigt — erwies sich durch Krystallhabitus, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt usw. identisch mit dem zuvor beschriebenen Bis-Naphtalenoxyd.[1])

β-Naphtochinon-α-diazid und methylalkoholisches Kali.

Von **E. Bamberger** und **S. Wildi.**

30 g Diazid werden in 6 Portionen zu je 5 g mit je 100 ccm 10 prozent., methylalkoholischen Kalis auf kochendem Wasserbad erhitzt. Die Farbe der zunächst grünbraunen Lösung geht unter lebhafter Stickstoffentwicklung im Verlauf von etwa $1^1/_2$ Stunden durch Braun und Grün in Stahlblau über, um beim Erkalten in Rubinrot umzuschlagen. Die vereinigten 6 Lösungen werden, nachdem der größte Teil des Holzgeistes durch Destillation, der Rest durch Abdunstenlassen entfernt ist, mit normaler Natronlauge versetzt und ausgeäthert; da der geringe Ätherrückstand sich bis auf wenig Harz ebenfalls als alkalilöslich erwies, so wurde er in Ätzlauge aufgenommen und der übrigen Natronlösung hinzugefügt.

Dieser Flüssigkeit können die drei oben genannten Phenole durch Ansäuern und Ausäthern entzogen werden; sie hinterbleiben nach Entfernung des Lösungsmittels als dickes, allmählich erstarrendes Öl, das beim Anreiben mit wenig lauwarmem Benzol das Dinaphtol zum größten Teil abscheidet, während die beiden anderen Phenole in Lösung gehen.

β,β-Dinaphtol, $OH.C_{10}H_6 — C_{10}H_6.OH$.

Die nach dem Erkalten der Benzollösung (A) abgesaugten Krystalle können durch Umlösen aus viel kochendem Benzol

[1]) Vgl. vorstehende Mitteilung.

oder besser Xylol (von welchem geringere Mengen ausreichen) unschwer gereinigt werden. Lange, seidenglänzende, verfilzte weiße Nadeln vom Schmp. 199,5—200°, in siedendem Benzol mäßig leicht, sehr schwer in kaltem, kaum in Wasser, ganz leicht in Alkohol, Äther und wäßrigen Alkalien löslich. Ferrichlorid ruft in der konzentriert alkoholischen Lösung eine schwach grasgrüne Färbung hervor, welche beim Erwärmen sofort, in der Kälte nach kurzem Stehen in Gelb umschlägt.

0,0725 g gaben 0,2232 g CO_2 und 0,0344 g H_2O.

Berechnet für $(C_{10}H_6.OH)_2$:		Gefunden:
C	83,92	83,96 %
H	4,90	5,27 „ .

Obwohl Kaufmann den Schmelzpunkt des β,β-Dinaphtols 4,5° niedriger fand, als wir denjenigen unseres Präparats, zweifeln wir nicht an der Identität[1]) beider — um so weniger, als der von uns beobachtete Schmelzpunkt ebenfalls anfangs bei 195° lag und sich erst durch wiederholte Krystallisation auf die oben bezeichnete Höhe bringen ließ.

Nachdem aus den Xylolfiltraten das darin noch vorhandene Dinaphtol nach Möglichkeit herausgearbeitet ist, vereinigt man die schließlich verbleibende Mutterlauge mit der oben als A bezeichneten Benzollösung.

Naphtohydrochinonmonomethyläther, $C_{10}H_6\langle^{OH}_{OCH_3}$, und β-Naphtol.

Wie sich nach längerer Untersuchung herausgestellt hat, besteht der Rückstand von A aus einem Gemisch der in der Überschrift bezeichneten Substanzen. Man destilliert sie zunächst mit Wasserdampf, um sie auf diese Weise von harzigen Bestandteilen und geringen Mengen noch beigemengten Dinaphtols abzutrennen. Im Destillat scheiden sich in reichlicher Menge silberweiße, atlasglänzende Schüppchen ab, welche mit den im Kondenswasser gelöst bleibenden und mittels Äther leicht zu sammelnden Partien vereinigt werden. Nachdem alle

[1]) Kaufmann gibt zwar an, daß die Lösung seines Dinaphtols durch Ferrichlorid nicht gefärbt werde, allein die von uns beobachtete hell grasgrüne Färbung wird, wenn man nicht ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung verwendet, leicht übersehen.

Versuche, dies Gemenge mit Hilfe von Lösungsmitteln oder durch abgestufte Dampfdestillation zu zerlegen, gescheitert waren, fanden wir schließlich im wäßrigen Ammoniak ein nicht gerade befriedigendes, aber immerhin anwendbares Scheidungsmittel. Man löst das Gemisch der Phenole in heißem Ammoniak, filtriert — wenn nötig — von ganz geringen Verunreinigungen ab und erhält beim Erkalten einen Krystallanschuß, in welchem der Methyläther des Naphtohydrochinons so angereichert ist, daß er nun durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel rein erhalten werden kann. Wir ließen zunächst eine fraktionierte Dampfdestillation, dann Krystallisationen aus kochendem Ligroin und aus Wasser nachfolgen. Durch öftere Wiederholung der letzten zwei Operationen gelangt man schließlich zu einer Substanz, welche sich vollkommen einheitlich und zwar als ein Monomethyläther des Naphtohydrochinons erwies.

Er krystallisiert aus schnell erkaltendem Ligroin in silberweißen, perlmutterglänzenden Blättchen, bei langsamer Abkühlung in dünnen, wasserhellen Platten, bei allmählichem Abdunsten des Lösungsmittels in kompakten, stark lichtbrechenden, glasglänzenden Säulen. Schmp. 90,5—91°. In Ligroin löst sich der mit Dampf leicht flüchtige Äther in der Hitze leicht, in der Kälte sehr viel schwerer; Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform nehmen ihn spielend auf, Wasser bei Siedetemperatur mäßig, in der Kälte sehr schwierig. Beim Kochen mit letzterem entwickelt er einen unangenehmen, an α-Naphtol erinnernden Geruch. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine hellgelbe, emulsionsartige Fällung, Chlorkalk — in ganz geringer Menge hinzugefügt — eine intensiv gelbe Färbung, die bei Zusatz von etwas mehr Chlorkalk verschwindet und einer schwachen, beim Stehen verschwindenden weißen Opalescenz Platz macht.

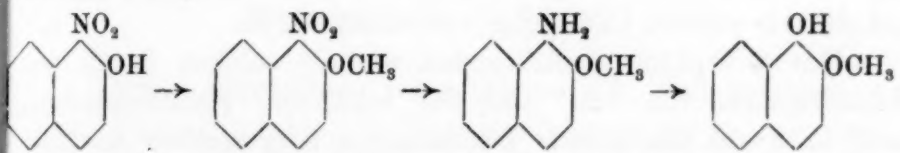
Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung eine hell grasgrüne, bald in Grüngelb und schießlich in reines Gelb übergehende Farbe hervor.

0,1104 g gaben 0,3068 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	75,86	75,79 %
H	5,75	5,95 „ .

Diazobenzolchlorid erzeugt in der alkalischen Lösung einen emulsionsartig ausfallenden, eigelben Azofarbstoff. Die Anwesenheit der Methoxylgruppe gibt sich beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure zu erkennen: das mehrere Stunden auf 140—150° gehaltene Rohr öffnet sich nach dem Erkalten unter dem Druck des reichlich erzeugten Chlormethyls, welches mit der bekannten grüngesäumten Flamme verbrannte. Kochende Jodwasserstoffsäure (Schmp. 127°) bewirkt Abspaltung von Jodmethyl.

Unsere Bemühungen zur Bestimmung des Ortes der Methoxylgruppe — es sollte seine Identität bzw. Nichtidentität mit 1-Oxy-2-methoxynaphtalin festgestellt werden — scheiterten an der Unmöglichkeit, diesen bisher unbekannten Äther auf dem üblichen Weg



darzustellen. Durch Verkochen des diazotierten α-Amido-β-methoxynaphtalins, das man durch Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol leicht in schön krystallisierter Form darstellen kann, erhielten wir (neben größeren Mengen einer mit Dampf unflüchtigen, für uns interesselosen und daher nicht untersuchten Substanz) lediglich den nach Ananas riechenden β-Naphtolmethyläther vom Schmp. 72°.

Sein unseres Wissens noch nicht beschriebenes[1]) Nitroderivat $C_{10}H_6(NO_2)(OCH_3)$, von den Höchster Farbwerken gütigst überlassen, bildet schwefelgelbe, intensiv glasglänzende Prismen vom Schmp. 127,5° (korr.); Löslichkeit:

Alkohol: heiß leicht, kalt schwer.
Benzol: heiß sehr leicht, kalt leicht.
Ligroin: heiß ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

0,2366 g gaben 0,5642 g CO_2 und 0,0944 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$:		Gefunden:
C	65,02	65,03 %
H	4,43	4,44 „ .

[1]) Nachträglich bemerkten wir, daß dieses schon von Davis (Chem. Zentralbl. 1897, I, 239) beschrieben ist. Davis gibt den Schmp. 126° an.

Der ammoniakalischen Lösung, aus welcher ein beträchtlicher Teil des Hydrochinonäthers auskrystallisiert war, wurden die noch darin verbliebenen Phenole in bekannter Weise wieder entzogen. Die Zerlegung in ihre Bestandteile war eine äußerst mühsame, viel Geduld erfordernde Operation, die erst nach wochenlanger Arbeit zum Ziele führte. Man mußte die Behandlung mit Ammoniak, die fraktionierte Dampfdestillation, die abgestufte Krystallisation sowohl aus kochendem Ligroin, wie aus kochendem Wasser sehr häufig wiederholen, bis es schließlich gelang, sowohl den noch vorhandenen Anteil an Naphtohydrochinonmethyläther, wie das ihm beigemischte β-Naphtol im Zustand völliger Reinheit abzuscheiden. Nachdem im ganzen etwa 4 g des ersteren und annähernd 3 g des letzteren herausgearbeitet waren, verblieb ein Gemisch, auf dessen weitere Zerlegung verzichtet wurde.

Das β-Naphtol identifizierten wir als solches durch den Schmelzpunkt von 122° und die bekannten Farbreaktionen, auch in Form des mittels Diazobenzols hergestellten Azofarbstoffs vom Schmp. 131,5—132°.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums 1898.

Beiträge zur Kenntnis der Pentosane.

Von

E. Heuser.

VI. Die Oxydation des Xylans mit Salpetersäure.

Von **Emil Heuser** und **Georg Jayme.**

[Aus dem Institut für Cellulosechemie der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 15. November 1922.)

Durch Oxydation von Xylose mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 erhielt E. Fischer[1]) einen Sirup, aus dem er die entstandene Xylo-trioxy-glutarsäure in Form ihres Calciumsalzes isolieren konnte. Die Ausbeute an diesem Salz betrug etwa 41% der Theorie. Auf demselben Wege wurde die Säure auch aus Iso-rhamno-lacton, ebenfalls als Calciumsalz, in einer Ausbeute von etwa 31% der Theorie gewonnen.[2])

Die erstere Darstellungsweise ließ den Schluß zu, daß auch das Xylan, die Muttersubstanz der Xylose, bei der Oxydation diese Säure in ähnlicher Ausbeute liefern müßte. Es war zu erwarten, daß die Salpetersäure zunächst hydrolysierend wirkte, so daß Xylose entsteht, und dann erst oxydierend. E. Fischer hat zu seinen Versuchen eine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 verwandt. Durch unsere frühere Untersuchung[3]) ist festgestellt worden, daß sehr viel verdünntere Salpetersäure unter sonst geeigneten Bedingungen Xylan zu Xylose aufspaltet, ohne daß eine merkliche Oxydation stattfindet: es entstehen bis zu 85% Xylose. Bei der Anwendung konzentrierter Salpetersäure war neben Trioxyglutarsäure in der Hauptsache Oxalsäure zu erwarten.

---

[1]) Ber. **24**, 1843 (1891).
[2]) E. Fischer u. Herborn, Ber. **29**, 2, 1965 (1896).
[3]) Heuser u. Jayme, dies. Journ. [2] **105**, 232 (1923).

Wir wandten zunächst dasselbe Verhältnis von Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) zu Xylan an und folgten auch sonst im allgemeinen den Angaben E. Fischers[1]): Wir erhitzten das Xylan mit der 2,5 fachen Menge Salpetersäure in einem Rundkolben mehrere Stunden auf etwa 40° und dampften die nahezu farblose Lösung sodann in einer Platinschale ein, um den Überschuß an Salpetersäure zu vertreiben.

Eine kristallinische Abscheidung des Calciumsalzes erzielten wir dadurch, daß wir in der doppelten Konzentration als der von E. Fischer angegebenen arbeiteten, d. h. daß wir zum Lösen des nach dem Abdampfen der Salpetersäure erhaltenen Sirups nur die achtfache Menge Wasser verwandten. Dann ließ sich sogar eine fraktionierte Krystallisation durchführen, die zunächst ein gelbes (nicht ganz reines) und dann ein farbloses Kristallisat lieferte; aus beiden, nahezu quantitativ aus dem letzteren, entstand durch Umsatz mit Oxalsäure die freie Trioxyglutarsäure in schönen Krystallen. Mehrere Parallelversuche ergaben als günstigste Bedingungen eine 16 stündige Einwirkung von $2\,^1/_2$ Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 bei 45°. Die Gesamtausbeute betrug dann 21,71% der Theorie (davon 5,9% gelbes und 15,81% farbloses Calciumsalz). Beim Veraschen des getrockneten reinen Produktes hinterblieben 25,75% CaO (berechnet für $C_5H_6O_7Ca$ 25,68%).

Die daraus dargestellte Trioxyglutarsäure zeigte vollkommen die von E. Fischer angegebenen Eigenschaften: der Schmelzpunkt war nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und nach dem Waschen mit Äther 151,5° (152°); die Säure zeigte große Löslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie auch in Aceton, schwere Löslichkeit in Äther und Chloroform und rief keine Abscheidung von Kupferoxydul beim Erhitzen mit Fehlingscher Lösung hervor; das Kaliumsalz krystallisierte aus stark konzentrierter wäßriger Lösung in sechsseitigen Prismen. Wird die Säure in Wasser gelöst, so krystallisiert sie erst nach nahezu vollständigem Verdunsten des Wassers beim Reiben mit einem Glasstab wieder aus und zwar teils in

---

[1]) Die ersten orientierenden Versuche wurden von Herrn Dr. Ruppel gemacht.

bootförmigen Gebilden, teils in regelmäßig ausgebildeten, rhombusähnlichen Platten.

Gingen wir über die von E. Fischer angewandte Menge Salpetersäure hinaus, d. h. verwandten wir zur Oxydation von 1 g Xylan 5 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, so entstand neben wenig Trioxyglutarsäure (als Calciumsalz in einer Ausbeute von 0,62% der Theorie isoliert) viel Oxalsäure (bis zu 21% des Ausgangsmaterials). Entfernten wir die Salpetersäure im Vakuum, so entstand zwar weniger Oxalsäure (etwa 7% des angewandten Xylans), aber die Ausbeute an Calciumsalz war nur unbeträchtlich gesteigert (4,4% der Theorie). Die Bildung von Oxalsäure überhaupt kann nur auf den Überschuß an Oxydationsmittel zurückgeführt werden.

Beschreibung der Versuche.

In der $2\,^1/_2$ fachen Menge Salpetersäure (vom spez. Gew. 1,2) löst sich Xylan bei 40°, selbst bei mehrstündiger Einwirkung, nicht; es entsteht vielmehr dabei eine gallertartige Masse; Lösung tritt dagegen leicht ein, wenn man das Xylan in die auf 70° erwärmte Salpetersäure einträgt und dann die Masse bei dieser Temperatur kräftig schüttelt. Nach 5—6 Minuten ist alles Xylan mit schwach grüner Farbe in Lösung gegangen. Die eigentlichen Einwirkungsversuche wurden mit dieser Lösung vorgenommen.

10 g Xylan werden bei 70° in 25 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 g gelöst und dann 16 Stunden in einem Wasserbade bei 45° belassen. Nach dieser Zeit wird die schwach grün gefärbte Lösung filtriert (geringe Mengen Ungelöstes, vom Aschengehalt des Xylans herstammend) und die überschüssige Säure unter stetigem Umrühren in einer Platinschale auf siedendem Wasserbade abgedampft. Wenn keine rotbraunen Dämpfe mehr entweichen, erhitzt man die schaumige Masse noch 10 Minuten, fügt dann 10 ccm Wasser zu und erhitzt nochmals. Ist nahezu alles Wasser verdampft, so färbt sich die Masse langsam gelb, worauf man die Schale vom Wasserbade entfernt. Diese Operation dauert $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde. Man erhält 9,5—10,5 g eines zähen Sirups. Dieser wird mit 80 ccm warmem Wasser aufgenommen, worin er sich nicht klar löst,

und dann die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Nun gibt man vorsichtig unter stetem Umrühren Calciumcarbonat in kleinen Anteilen hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt; man kocht noch kurze Zeit, doch soll die Masse nicht länger als 4 Minuten bei Siedetemperatur bleiben. Durch schnelles Filtrieren erhält man eine gelbe Lösung des Calciumsalzes, die noch sauer reagiert. Schon bei der Filtration trübt sie sich und scheidet nach dem Stehen über Nacht einen kleinen Teil des Calciumsalzes als gelbes Kristallpulver ab. Von diesem wird abfiltriert und das Filtrat bei 70° 3 Stunden in einem Wasserbade belassen, wonach sich ein weißes krystallines Pulver abgeschieden hat. Mit dem Filtrate kann man dieselben Operationen (vom Kochen mit dem Carbonat an) wiederholen, wobei man bisweilen nochmals kleine Anteile, bisweilen jedoch keine erneuten Fällungen mehr erhält. Kochen mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion von vornherein führte nur zu sehr geringer Abscheidung von Calciumsalz.

Die unter Variieren von Zeit und Temperatur vorgenommenen, verschiedenen Versuche und deren Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt worden. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf 10 g Xylan (mit einem Gehalt von 96,86% Reinxylan auf absolut trocken und aschefrei gedachte Substanz; Wassergehalt: 13,50%, Aschegehalt: 1,56%).

Laufende Nr.	Temperatur in °	Zeit in Stunden	Gelbes krystallisiertes Calciumsalz in g	Farbloses krystallisiertes Calciumsalz in g	Gesamtausbeute in g	Gesamtausbeute in % d. Theorie
1	40	10	0,4	2,1	2,5	18,4
2	45	„	0,85	1,8	2,65	19,51
3	50	„	0,4	1,8	2,2	16,2
4	45	12	0,8	1,9	2,7	19,87
5	„	16	0,8	2,15	2,95	21,71
6	„	20	0,9	1,9	2,8	20,61

Zur Darstellung der freien Säure verfährt man folgendermaßen: Die berechnete Menge Oxalsäure + 10% Überschuß werden in der 50fachen Menge Wasser gelöst; in die auf 80° erwärmte Lösung trägt man dann unter dauerndem

Umrühren das Calciumsalz in kleinen Anteilen ein. Bei öfterem Umschütteln ist der Umsatz nach einer halben Stunde beendet (80 %). Man filtriert, konzentriert im Vakuum auf 5 ccm und verdunstet den Rest des Wassers auf einem Wasserbad von ungefähr 45°. Der glashelle Sirup erstarrt beim Reiben sofort zu einer Krystallmasse; diese wird zur Entfernung der Oxalsäure mehrmals mit Äther verrieben und schließlich nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert.

2,18 g farbloses Calciumsalz lieferten beim Umsatz mit 1 g Oxalsäure 1,73 g Säure = 96,11 % der Theorie, 2,18 g gelbes Calciumsalz unter gleichen Bedingungen 1,04 g Säure = 57,78 % der Theorie.

Oxydation mit Überschuß von Salpetersäure.

a) 10 g Xylan ließen wir mit 50 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 8 Stunden bei 60° stehen; nach dieser Zeit wurde die überschüssige Säure in einer Porzellanschale auf siedendem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dann abermals bis zum Hinterbleiben eines Sirups eingedampft. Diesen extrahierten wir dann im Soxlethapparat mit Essigester, destillierten das Lösungsmittel ab und strichen den so erhaltenen Rückstand, nachdem die Krystallisation beendet war (nach 5 Tagen) auf Ton. Das hellgelbe Krystallpulver löste sich bis auf einen Rückstand von 0,07 g (0,62 % der Theorie) in kaltem Aceton, aus dem sich nach dem Eindunsten 3,5 g Oxalsäure (21,27 % der angewandten Menge Xylan) abschieden. Der geringe Rückstand von 0,07 g wurde aus viel heißem Aceton umkrystallisiert und schmolz dann bei 149—151°. Die geringe Ausbeute an Trioxyglutarsäure ist z. T. auch auf Verluste (beim Verarbeiten auf Ton) zurückzuführen.

b) 10 g Xylan wurden wie unter a) verarbeitet, nur wurde die Salpetersäure im Vakuum entfernt. Der Rückstand lieferte 0,6 g Calciumsalz (4,42 % der Theorie). Die Veraschung ergab 25,75 % CaO.

Berichtigung.

Von

L. Claisen.

(Eingegangen am 2. Januar 1923.)

In der Abhandlung „Über anormale Umsetzungen bei Derivaten des Isoprens und des β,γ-Dimethylbutadiens“ (dies. Journ. [2] **105**, 65 [1922]) ist durch ein Versehen die Zerfallsgeschwindigkeit des Allylbromids mit Wasser nicht richtig angegeben worden. Nicht 5 %, sondern nur 0,25 % werden bei halbstündigem Schütteln mit der 20fachen Menge Wasser zersetzt. Da Isoprenhydrobromid unter denselben Bedingungen fast vollständig (zu 98—99 %) zerfällt, ist der Unterschied in der Beständigkeit der beiden Bromide noch bedeutend größer, als in der Abhandlung angegeben wurde.